

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Estudio de la sal disódica del ácido 1,10-fenantrolin-4,7-  
difenil-p-disulfónico como reactivo analítico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Sara Rubio Barroso**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326698763

T1  
S43  
RUB

ESTUDIO DE LA SAL DISODICA DEL ACIDO  
1,10-FENANTROLIN-4,7-DIFENIL-p-DISULFONICO  
COMO REACTIVO ANALITICO.

b1662547x  
C375700SS

MEMORIA que para optar  
al Grado de Doctor en  
Ciencias Químicas presenta  
Sara RUBIO BARROSO.

Madrid, 1.979

## I N D I C E

### Página

INTRODUCCION .....

Objeto del Trabajo .....

Características estructurales y comportamiento  
en solución de la batofenantrolina sulfonada ..

Antecedentes bibliográficos .....

### PARTE EXPERIMENTAL

MEDIOS UTILIZADOS .....

PROCEDIMIENTO GENERAL .....

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL REACTIVO .....

GRUPO Ia DEL SISTEMA PERIODICO .....

Caracteres generales .....

(Litio(I), Potasio(I) y Rubidio(I))

Reacción y enmascaramiento .....

#### GRUPO IIa

Caracteres generales .....

Berilio(II)

Reacción y enmascaramiento .....

Magnesio(II)

Reacción y enmascaramiento .....

Calcio(II)

Reacción y enmascaramiento .....

Estroncio(II)

Reacción y enmascaramiento .....

Bario(II)

Reacción y enmascaramiento .....

#### GRUPO IIb

Caracteres generales .....

Cinc(II)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría de los complejos formados .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Cadmio(II)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría de los complejos formados .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Mercurio(I)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría de los complejos formados .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Mercurio(II)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría de los complejos formados .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

GRUPO IIIa

Caracteres generales .....

Aluminio(III)

Reacción .....

Talio(I)

Reacción y enmascaramiento .....

GRUPO IVa

Caracteres generales .....	
Germanio(IV)	
Reacción y enmascaramiento .....	
Estaño(II)	
Reacción y enmascaramiento .....	
Estaño(IV)	
Reacción y enmascaramiento .....	
Plomo(II)	
Reacción y enmascaramiento .....	

GRUPO Va

Caracteres generales .....	
Arsénico(III y V)	
Reacción y enmascaramiento .....	
Antimonio(III y V)	
Reacción y enmascaramiento .....	
Bismuto(III)	
Reacción y enmascaramiento .....	

GRUPO VIa

Caracteres generales .....	
Selenio(IV)	
Reacción y enmascaramiento .....	
Teluro(IV)	
Reacción y enmascaramiento .....	

PRIMERA SERIE DE TRANSICION

Caracteres generales .....	
Titanio(IV)	
Reacción y enmascaramiento .....	

Vanadio(IV)

Reacción .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría de los complejos formados .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Vanadio(V)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría de los complejos formados .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Cromo(III)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción .....  
Estudio espectrofotométrico .....

Manganeso(II)

Reacción y enmascaramiento .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría del complejo formado .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Manganeso(III)

Reacción .....  
Espectros de absorción e influencia del pH ....  
Estequiometría del complejo formado .....  
Método de la fracción molar .....  
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....  
Conclusiones .....

Hierro(II)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ...	
Estequiometría del complejo .....	
Método de la fracción molar .....	
Método de las variaciones continuas .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Hierro(III)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ...	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	
Estudio del sistema Fe(III)-BFDS/Fe(II)-BFDS como indicador en valoraciones redox .....	

Cobalto(II)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ...	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambertd-Beer .....	
Conclusiones .....	

Cobalto(III)

Reacción .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ...	
Estequiometría del complejo formado .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Niquel(II)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ...	

Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

#### Cobre(I)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Cronotropía, Fototropía y Termotropía .....	
Estequiometría de los complejos .....	
Método de la fracción molar .....	
Método de las variaciones continuas .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	
Influencia de la presencia de iones extraños ..	

#### Cobre(II)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

#### SEGUNDA Y TERCERA SERIE DE TRANSICION. LANTANIDOS Y ACTINIDOS.

Comparación con la primera parte .....	
--	--

#### Circonio(IV)

Reacción y enmascaramiento .....	
----------------------------------	--

#### Molibdeno(VI)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	



Paladio(II)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría del complejo formado .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Plata(I)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Wolframio(VI)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Platino(IV)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Oro(III)

Reacción y enmascaramiento .....	
Espectros de absorción e influencia del pH ....	
Estequiometría de los complejos formados .....	
Método de la fracción molar .....	
Cumplimiento de la ley de Lambert-Beer .....	
Conclusiones .....	

Lantano(III)

Reacción y enmascaramiento .....

Cerio(III)

Reacción y enmascaramiento .....

Cerio(IV)

Reacción y enmascaramiento .....

Disprosio(III)

Reacción .....

Torio(IV)

Reacción y enmascaramiento .....

Uranio(VI)

Reacción y enmascaramiento .....

DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Aplicaciones cualitativas .....

Aplicaciones cuantitativas .....

CONCLUSIONES .....

BIBLIOGRAFIA .....

## INTRODUCCION

## OBJETO DEL TRABAJO.

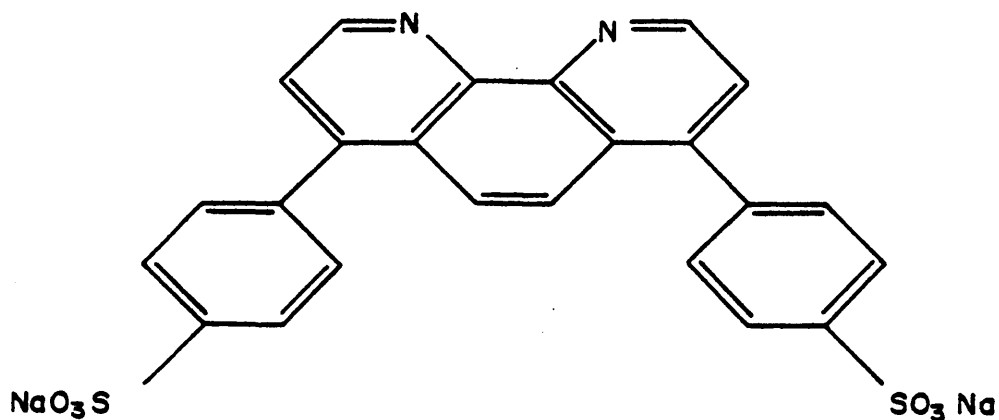
En esta memoria se expone el estudio de la sal disódica del ácido batofenantrolindisulfónico (1,10 fenantrolin-4,7-difenil-p-disulfónico), primeramente como reactivo analítico cualitativo de los cationes en condiciones diversas de pH, temperatura, etc., así como sus reacciones de enmascaramiento empleado como soporte tubos de ensayo.

Cuando se observan reacciones positivas, se establece la naturaleza de los productos de reacción mediante ensayos adecuados, interpretados por medio de las propiedades analíticas de los iones implicados, y se determina la sensibilidad de aquellas reacciones en las que las propiedades físicas de los productos lo hacen posible.

Finalmente, se estudia por vía espectrofotométrica los complejos en disolución, con objeto de determinar la estequiometría y posible estructura de éstos.

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y COMPORTAMIENTO EN SOLUCION  
DE LA BATOFENANTROLINA SULFONADA.

La sal disódica del ácido 1,10 fenantrolin -  
4,7 - difenil - p - disulfónico (BFDS) tiene por fórmula  
estructural:



Actúa como reactivo bidentado que, al quelarse,  
da lugar a la formación de un anillo pentagonal. La proxi-  
midad de los átomos de nitrógeno del núcleo fenantrolínico  
y su rigidez aparente indican tal acción. Sus constantes  
de disociación, expresadas por medio de los pK, correspon-  
den a unos valores:  $pK_1 = 2,83$  y  $pK_2 = 5,20$  (1), el primero  
debido a la disociación de los grupos ácido sulfónico y el  
segundo a la pérdida del protón resonante en el "zwitterión"  
formado con los dos heteroátomos de nitrógeno. Este tipo de  
ligandos tiene un acusado carácter de aceptor  $\pi$ , lo que se

pone de manifiesto por la gran estabilidad de los complejos formados con cationes en bajo estado de oxidación. La introducción de grupos fenilo en las posiciones 4 y 7 del núcleo fenantrolínico da lugar a un aumento de la densidad electrónica en los anillos nitrogenados, con el consiguiente aumento de basicidad y, por tanto, de su reactividad con ácidos de Lewis, como son las especies catiónicas. Si en vez de introducir grupos fenilo en el núcleo fenantrolínico se trata de radicales anilín, fenoxi o ácido fenilsulfónico, la solubilidad en agua del compuesto final sufre un aumento considerable, a la par que también viene afectada la basicidad intrínseca del mismo, en función del grupo funcional. Así el  $pK_a$  de la fenantrolina tiene un valor de 4,77 (2), la batofenantrolina (4,7 difenil fenantrolina) de 4,84 (3) y el correspondiente al compuesto sulfonado de la fenantrolina (BFDS) de 5,20. Esto significa que BFDS debe ser más reactivo que sus homólogos precedentes, es decir, que la fenantrolina y batofenantrolina.

## ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

La síntesis de la sal disódica del ácido 1,10 fenantrolín-4,7-difenil-p-disulfónico (BFDS) fué abordada por primera vez por TRINDER (4), que la obtiene "in situ", durante la determinación de hierro(II) en análisis clínicos, con el fin de evitar la turbidez que produce el reactivo sin sulfonar, en medios acuosos. SMITH, McCURDY y DIEHL (5) lo obtienen en forma sólida, soluble y, uno de ellos (DIEHL) junto con BLAIR (1) lo emplean como reactivo espectrofotométrico e indicador redox en determinaciones de ión ferroso, con idénticos resultados experimentales que TAYLOR (6), PANTINI y CIANTELLI (7 y 8) y BONDA (9).

La acción quelatante de BFDS sobre los iones hierro(II) ha sido empleada por CHANDHRY y WALLACE (10) para inhibir la acción sustituyente de iones cinc por iones ferrosos en el arroz, tipo Earlirose cuando éste crece en terrenos calcáreos, así como para controlar la adición necesaria de Fe(II) a esa leguminosa cuando ésta crece en terrenos arcillosos, deficitarios en hierro (11). WICKRAMASINGHE y ROHAN (12) la emplean como control en el estudio de la acidez labil de las ferroproteínas, por medida del hierro liberado.

La acción inhibidora sobre el transporte electró-

nico en cloroplastos (13), a través de membranas mitocondriales (14 a 16) ha sido objeto de diversas investigaciones. También ha sido empleada para controlar la cinética de una metilasa por inhibición de la acción de la enzima sobre Pseudomonas pulida por BERNHARDT y col. (18).

Ningún otro antecedente ha sido encontrado sobre su reactividad, por lo que, cuando haya de hacerse un estudio sobre ella, se tomará como término de comparación el homólogo no sulfonado, con las consiguientes limitaciones debidas al medio de reacción y basicidad propia.



PARTE EXPERIMENTAL

MEDIOS UTILIZADOS

## MEDIOS UTILIZADOS.

### Reactivos.

- Sal disódica del ácido 1,10 fenantrolin-4,7-difenil-p-disulfónico, "Carlo Erba", fórmula empírica:  
 $C_{12}H_6N_2(C_6H_4SO_3Na)_2$  y P.M. 536.5.
- Sales puras "Merck" o "Carlo Erba" de calidad p.a; para la preparación de las soluciones de cationes.
- Diversos reactivos inorgánicos y orgánicos de calidad p.a; de distintas marcas, empleados para la realización del estudio cualitativo y enmascaramiento de cationes.

### Aparatos.

- Espectrofotómetro registrador de doble haz, "Beckman" Mod. DK-2A.
- Espectrofotómetro manual de haz sencillo "Unicam" Mod. SP-600.
- pH-metro "Metrohm", Mod. Titriscope E-516, provisto de electrodo combinado de vidrio-calomelanos "Metrohm" Mod. EA-120.

- Agitadores magnéticos "Metrohm".
- Electrodo combinado Ag/ClAg//Pt.

Material y accesorios.

- Matraces aforados "Afora" y "Proton" de 10, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 ml.
- Pipetas graduadas de punta de vidrio "Kimax" de 2 ml de gran precisión. Pipetas "Brand" y "Afora" de precisión de 5 y 10 ml.
- Vasos de precipitación de vidrio "Pyrex" de 10, 50, 100 y 250 ml.
- Tubos de ensayo de vidrio "Pyrex".
- Cubetas espectrofotométricas de cuarzo fundido de 10 mm de paso óptico "Thermal Syndicate, Ltd.".
- Papel indicador de pH "Merck".
- Microbureta Probus de 5 ml graduada en 0,01 ml contrastada.

PROCEDIMIENTO GENERAL

En esta memoria se presenta el estudio de la reacción de los cationes con BFDS siguiendo el orden de Grupos Ia, IIa, IIb, IIIa, etc., y los elementos de transición por Períodos: 1ª serie, 2ª, ..., tal como aparece sistematizada la descriptiva en los modernos tratados de Química Inorgánica.

Se aborda, primeramente, el estudio cualitativo de la reacción, especificando la sensibilidad de la misma por medio del pD, en las condiciones más favorables de trabajo. Si el producto de reacción es un precipitado, se realiza un análisis del mismo para conocer su estequiometría; si es un complejo que absorbe tanto en la región del ultravioleta como del visible, se realiza el estudio espectrofotométrico del compuesto en disolución, determinando las constantes características de dicho complejo: estequiometría, grado de disociación, constante global aparente de disociación, absortividad molar, etc.

Se completa el trabajo con un estudio comparativo con los reactivos origen del que es objeto de esta memoria, cuando existan datos precedentes.

A) Reactividad de BFDS.

Sobre la disolución del catión, contenida en tubo de ensayo, se va adicionando el reactivo, observándose los fenómenos que tienen lugar; principalmente aparición de precipitados y de coloraciones.

Se estudia la influencia del medio en las reacciones y se determina la sensibilidad de las mismas.

Finalmente, mediante consideraciones teóricas y ensayos cualitativos adicionales, se establece la naturaleza de los productos de reacción.

B) Acción enmascarante.

Se estudia la influencia que sobre las reacciones de los cationes con los reactivos generales ejerce un exceso de BFDS añadido previamente; en general se utiliza una relación molar BFDS/catión, aproximadamente, 3.

C) Composición de los complejos formados.

Para conocer la composición de los complejos, es necesario estudiar, en primer lugar el pH de formación de dichos complejos, el cual pone de manifiesto que especies iónicas existen en equilibrio y, por tanto, las que pueden

reaccionar en esas condiciones. Después se procede al estudio de las estequiometrias de los compuestos formados, por medio de los métodos clásicos de la fracción molar o de YOE y colaboradores (19 y 20) y las variaciones continuas o de JOB (21) reformado por VOSBURGH y COOPER (22).

Con los datos recogidos a través de las experiencias realizadas, se esbozará un posible mecanismo de reacción seguido.

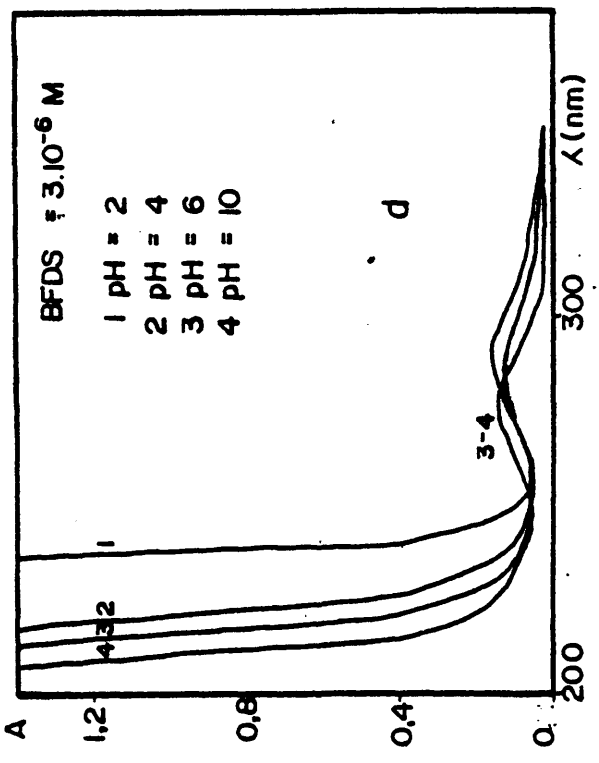
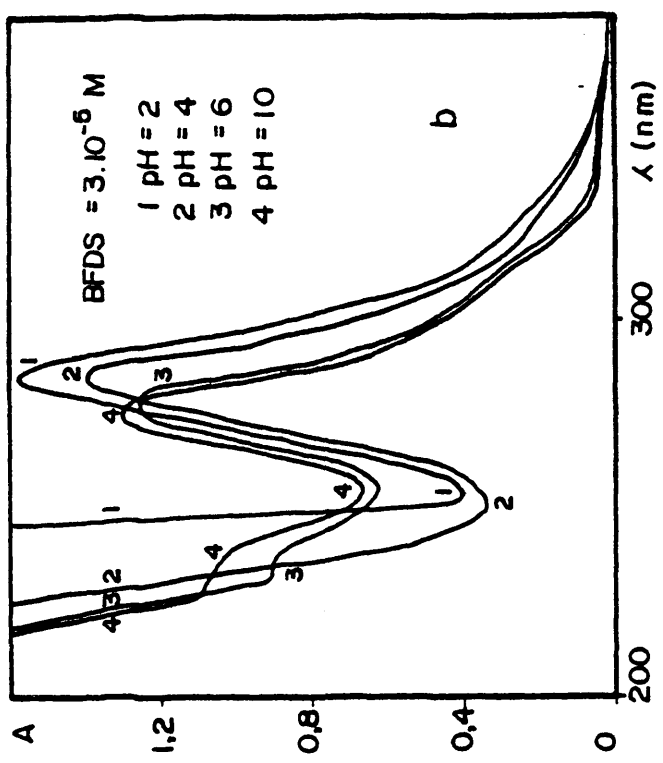
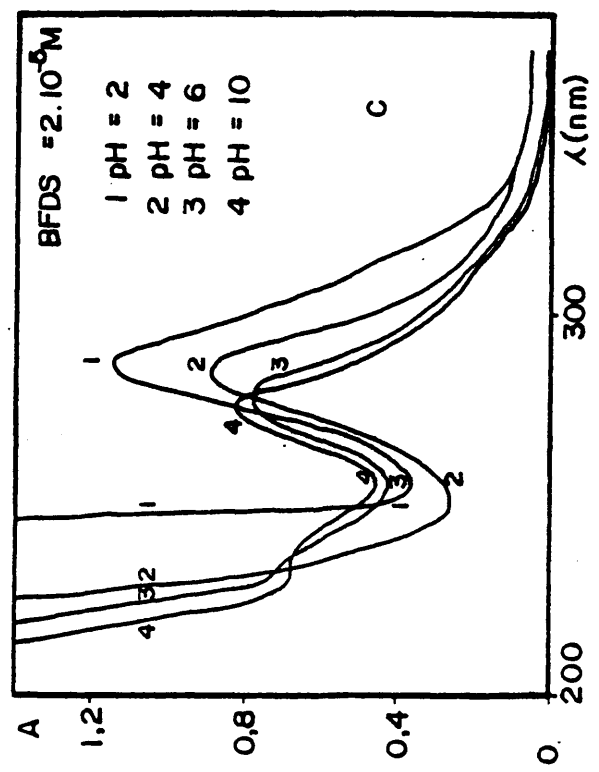
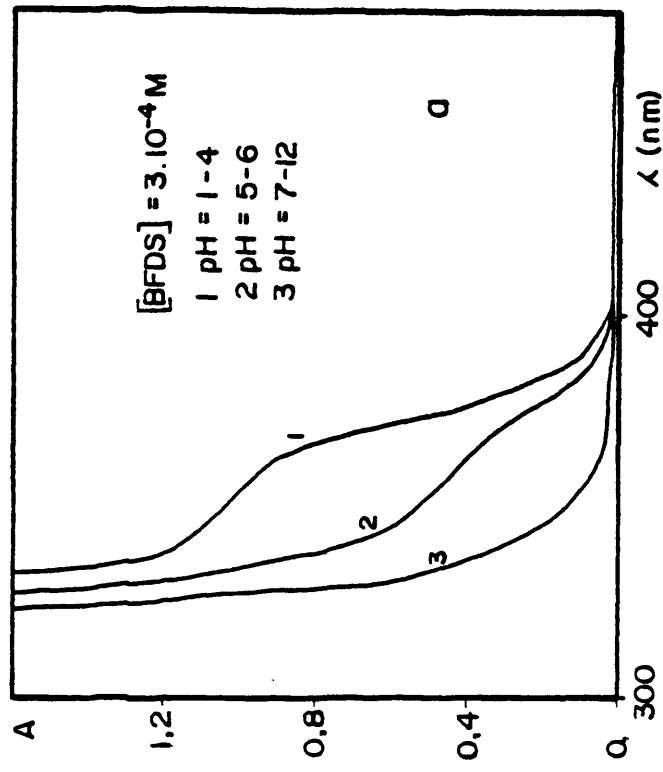
Se completará este estudio con el cálculo de las constantes globales aparentes de inestabilidad y se compararán con los valores obtenidos para los complejos formados con sus homólogos.



**ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL REACTIVO**

## ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO DEL REACTIVO.

La sal disódica del ácido 1,10 fenantrolin-4,7-difenil-p-disulfónico (BFDS) presenta, bandas en la zona del ultravioleta próximo, siendo las más características las que aparecen en el entorno de los 280 nm. Estas bandas comienzan a ser perceptibles (Fig. 1a, b, c, d) a concentraciones iguales o superiores a  $3 \times 10^{-6}$  M e inferiores a  $3 \times 10^{-4}$  M. A pH inferiores a 5,20 (pH de ionización del "zwitterión" fenantrolínico) el máximo de absorción aparece a la longitud de onda de 285 nm; a partir de dicho pH el máximo sufre un desplazamiento hipsocrómico, como corresponde a una mayor resonancia del núcleo fenantrolínico, y por tanto, a un mayor contenido energético, para tener su máxima absorbancia a 275 nm a pH 10. A concentraciones superiores a  $3 \times 10^{-5}$  M esta banda sufre un gran efecto hipercrómico con el consiguiente ensanchamiento y a concentraciones de  $3 \times 10^{-4}$  M se hace ya imperceptible, por opacidad, y da comienzo a la aparición de un hombro, a  $\text{pH} \leq 5,2$ , sobre la zona de longitudes de onda comprendidas entre 330 y 370 nm, que corresponde a la acidez de existencia del "zwitterión".



**Fig.1**

GRUPO Ia DEL SISTEMA PERIODICO

GRUPO Ia: Li, Na, K, Rb, Cs.

Caracteres Generales.

Poseen las propiedades químicas más simples de todos los elementos por que los átomos tienen un sólo electrón s externo a niveles electrónicos completos.

Las propiedades químicas de estos elementos son esencialmente las de sus iones +1 debido al bajo potencial de ionización de los electrones exteriores y al hecho de que los iones  $M^+$  que se forman, tienen configuración de gas noble, siendo por tanto esféricos y muy polarizables. No se conocen otros estados de oxidación ni cabe esperarlos en vista a la magnitud del segundo potencial de ionización.

Si bien las propiedades químicas de estos elementos son en forma predominante las de sus compuestos iónicos, en algunos casos se observa cierto grado de unión covalente; la tendencia a formar uniones covalentes es máxima en el litio y mínima en el cesio, como por otra parte cabe esperar en vista de las relaciones de la carga al radio de los iones respectivos.

Los elementos cobre, plata y oro, se estudian a

veces conjuntamente con los elementos alcalinos, si bien lo único que justifica este procedimiento es el hecho de que cada uno de estos elementos posee un sólo electrón s exterior a orbitales completos. Sin embargo, a pesar de que tienen estados de oxidación +1, se les considera estrechamente vinculados con los metales de transición, ya que muchas de sus propiedades son parecidas, como por ejemplo la formación de complejos, los estados de oxidación variables, etc., por lo que se les incluirá junto a esos.

LITIO (I), POTASIO (I), RUBIDIO (I)

A) REACCION.

No se ha observado reacción aparente alguna de BFDS con cada uno de estos cationes, a ningún pH.

B) ENMASCARAMIENTO.

De la misma manera, se ha comprobado experimentalmente que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de cada uno de estos cationes con los reactivos generales y especiales de éstos.

De acuerdo con estos resultados, puede admitirse que BFDS no reacciona con ninguno de estos iones ensayados.

GRUPO IIa DEL SISTEMA PERIODICO



GRUPO IIa: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Caracteres Generales.

El berilio, que es el elemento del grupo II que pertenece a la primera serie, posee características químicas singulares; sus combinaciones son predominantemente covalentes, contrastando con los restantes miembros del grupo, cuyas combinaciones son predominantemente iónicas. El magnesio, perteneciente al segundo período, no muestra relaciones muy estrechas con los elementos más pesados del grupo y tiene una fuerte tendencia a formar uniones covalentes, lo cual está de acuerdo con los siguientes valores de la relación de la carga al radio:  $\text{Be}^{2+}$  6,5;  $\text{Mg}^{2+}$  3,3;  $\text{Ca}^{2+}$  1,8;  $\text{Sr}^{2+}$  1,2;  $\text{Ba}^{2+}$  1,0;  $\text{Ra}^{2+}$  0,7. Las propiedades químicas del magnesio son intermedias entre las del berilio y las de los restantes miembros del grupo, Ca, Sr, Ba y Ra, muy semejantes entre sí.

Todos los elementos de este grupo son metales fuertemente electropositivos, como lo demuestra su gran reactividad química, sus potenciales de ionización y en el caso de los más pesados, la naturaleza iónica de sus compuestos. La energía necesaria para vaporizar estos átomos y para ionizarlos formando los iones  $\text{M}^{2+}$  es considerablemente mayor que la correspondiente a los elementos

del grupo Ia, pero ello compensa con las energías reticulares de las sales sólidas y las energías de hidratación de los iones  $M^{2+}(aq)$ .

Todos los iones  $M^{2+}$  son más pequeños y menos polarizables que los iones  $M^+$ , isoeléctricos con ellos. Las desviaciones del carácter completamente iónico de sus sales, debidas a la polarización del catión, son menos importantes. Los compuestos quelatantes oxigenados pueden formar complejos en solución acuosa alcalina. Los más importantes son del tipo etilendiamintetraacético (EDTA); con amoníaco y aminas sólo se conocen complejos sumamente débiles del  $Mg^{2+}$  y del  $Ca^{2+}$ .

Los elementos cinc, cadmio y mercurio que poseen dos electrones exteriores a orbitales d completos se clasifican también como elementos del grupo II (IIb), si bien la diferencia entre los subgrupos del calcio y del cinc es bien marcada, por lo que se estudiarán estos elementos por separado.

## BERILIO (II)

### A) REACCION.

Aparentemente no se observa reacción de este ión con BFDS.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Se ha comprobado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de berilio(II) con hidróxido sódico, amoníaco, carbonato sódico, sulfuro amónico y quinalizarina.

De acuerdo con los resultados obtenidos, parece ser que BFDS no forma ningún complejo con berilio(II).

## MAGNESIO (II)

### A) REACCION.

En medio neutro o ligeramente ácido ( $\text{pH}=5-5,5$ ) da lugar a un precipitado blanco cuyo proceso de formación es lento (15-20 min.).

Sensibilidad:  $\text{pD} = 4,2$

Composición y estequiometría del precipitado.-  
Al tratarlo con ácido clorhídrico 2M, se disuelve el precipitado. Esta disolución alcalinizada con hidróxido sódico en presencia de magnesón, origina una laca azul que demuestra la presencia de magnesio (II); la existencia de BFDS se comprueba por formación de un color rojo intenso cuando se trata la disolución con ión ferroso (véase pág. ).

La estequiometría del precipitado se ha podido determinar midiendo la Absorbancia del complejo formado por el exceso de BFDS en el líquido sobrenadante e hierro (II), frente a una recta de calibrado (obtenida según se describe en pág. ), comprobándose que la relación molar corresponde a un monoquelato.

### Propiedades del precipitado.

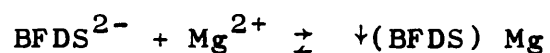
- a) Es insoluble en exceso de BFDS.
- b) Se disuelve a temperatura de ebullición, pero al enfriar reprecipita.
- c) Es soluble en ácido acético 2M y en ácidos minerales ( $\text{ClH}$  2M,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2M,  $\text{NO}_3\text{H}$  2M).

- d) Con hidróxido amónico 2M y a ebullición o bien con hidróxido sódico 2M, se transforma el precipitado en otro blanco de aspecto gelatinoso.

### Interpretación.

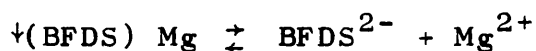
- a) Especie que origina el precipitado.

Dadas sus propiedades, la reacción podría ser:



- b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del siguiente equilibrio:

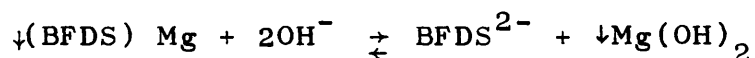


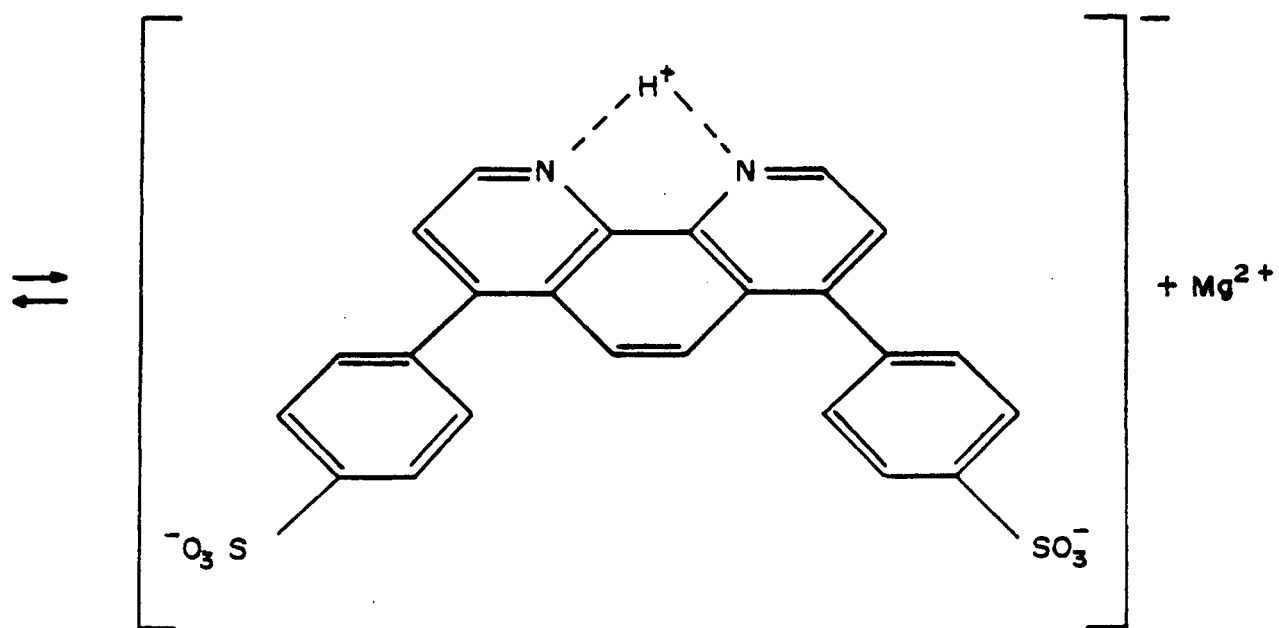
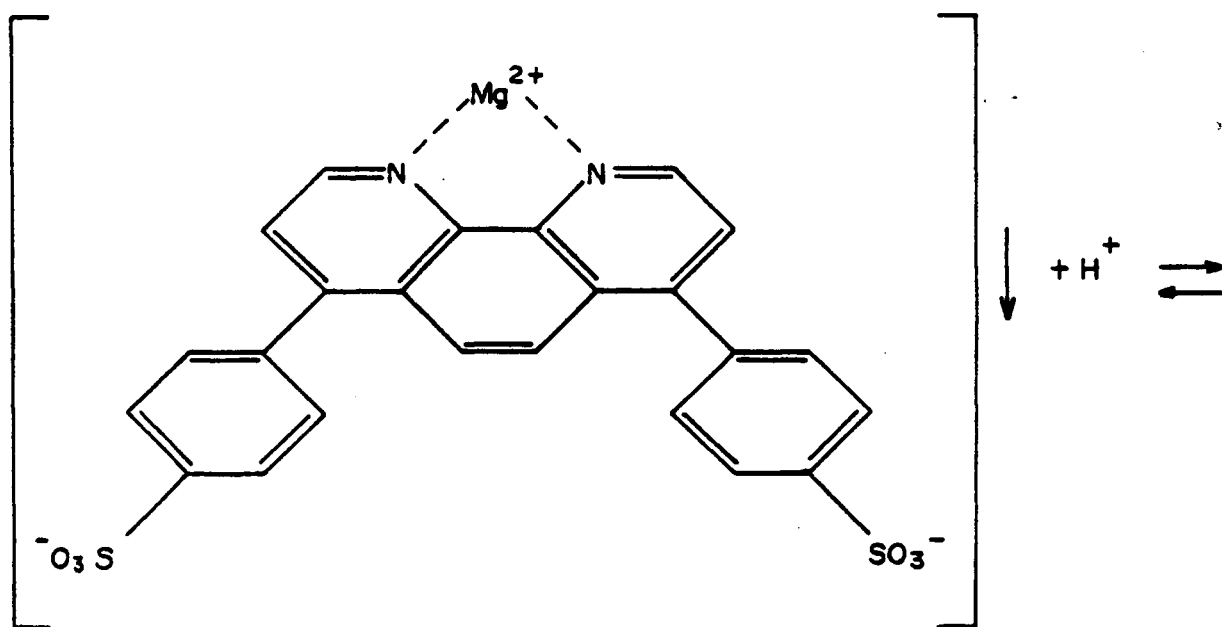
- c) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión".

- d) Comportamiento frente a álcalis.

La transformación del precipitado en otro de aspecto gelatinoso se debe a la formación de hidróxido:





B) ENMASCARAMIENTO.

Experimentalmente se ha observado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de precipitación de magnesio (II) con los reactivos generales de este ión: hidróxido sódico, amoníaco, carbonato sódico y fosfato sódico, así como la formación de lacas coloreadas con magnesón, amarillo de titano y quinalizarina.

## CALCIO (II)

### A) REACCION.

A pH = 4-5, origina con BFDS un precipitado blanco abundante, soluble en medios más ácidos y en álcalis fuertes.

Sensibilidad: pD = 4,8

Composición y estequiometría del precipitado.-

Disuelto el precipitado en ácido acético 2M, se identifica la presencia de calcio con ferrocianuro amónico y BFDS con ión ferroso.

En el estudio estequiométrico, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo: catión.

### Propiedades del precipitado.

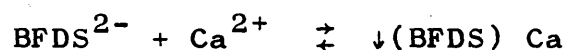
- a) Es insoluble en exceso de reactivo.
- b) Se disuelve por acción del calor, pero reprecipita al enfriar.
- c) Es soluble en ácidos minerales y en ácido acético 2M.
- d) Se disuelve con dificultad en hidróxido amónico (pH = 11), incluso en caliente.
- e) El precipitado se disuelve en hidróxido sódico 2M.



### Interpretación.

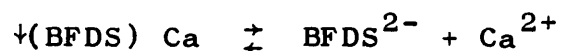
#### a) Especie que origina el precipitado.

De acuerdo con el pH de formación del precipitado y propiedades de éste, parece ser que la reacción que tiene lugar es:



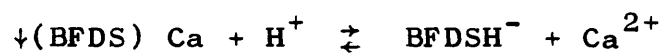
#### b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del equilibrio:



#### c) Solubilidad en ácidos.

La causa se debe a la formación del "zwitterión".



#### d) Solubilidad en álcalis fuertes.

Es debida a un aumento de la fuerza iónica. Este fenómeno se ha comprobado al añadir, los correspondientes nitratos de la misma concentración.

B) ENMASCARAMIENTO.

Se ha comprobado que BFDS no ejerce poder enmascarante frente a los reactivos generales del calcio (II), únicamente resulta enmascarado el color rojo ladrillo característico que presenta este ión a la llama por competencia de la combustión del reactivo.

## ESTRONCIO (II)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH} = 4$ ) origina un precipitado blanco, soluble en medios más ácidos.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 4,1$

#### Composición y estequiometría del precipitado.-

Tratado con ácido acético 2M, se disuelve el precipitado. En esta solución se comprueba la existencia de estroncio (II) con oxalato amónico y se identifica la presencia de BFDS con ión ferroso.

Al estudiar su estequiometría, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo: catión.

#### Propiedades del precipitado.

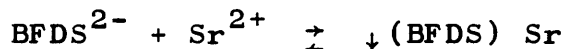
- a) Es insoluble en exceso de reactivo.
- b) Se disuelve por calefacción, pero al enfriar reprecipita.
- c) Se disuelve en ácido acético 2M y en ácidos minerales diluidos.
- d) Es insoluble en álcalis diluidos, pero soluble en hidróxido sódico concentrado.

- e) El proceso de formación del precipitado es más lento que en el caso del calcio (II), así mismo el precipitado es menos voluminoso.

### Interpretación.

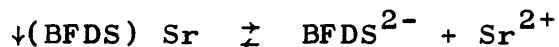
a) Especie que origina el precipitado.

Dadas las propiedades del precipitado y pH de su formación, la reacción que puede tener lugar es:



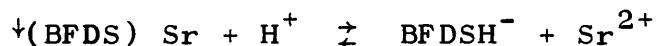
b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del siguiente equilibrio:



c) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación de la especie protonada del reactivo orgánico:



d) Comportamiento frente a álcalis.

Al aumentar la fuerza iónica del medio se disocia el complejo. Los hidróxidos diluidos (2M) no proporcionan la suficiente  $\mu$  como para que la disolución se produzca, pero sí los álcalis concentrados.

B) ENMASCARAMIENTO.

Experimentalmente se ha comprobado que BFDS no inhibe las reacciones generales de estroncio (II); únicamente resulta ser enmascarado el color rojo carmín, característico, que presenta este ión a la llama.

## BARIO (II)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH} = 4$ ) tras unos minutos de reposo (5-10 min.) origina un precipitado blanco. Este precipitado es soluble en medios más ácidos.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 3,6$

#### Composición y estequiometría del precipitado.-

Disuelto el precipitado en ácido acético 2M, se identifica en la disolución resultante, la presencia de bario (II) con cromato potásico y BFDS con ión ferroso.

Al estudiar su estequiometría, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo: catión.

#### Propiedades del precipitado.

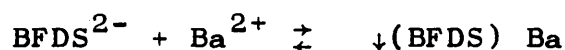
- a) Es insoluble en exceso de reactivo.
- b) Se disuelve a ebullición pero reprecipita al enfriar, disminuyendo notablemente de volumen.
- c) El precipitado es soluble en ácido acético 2M y en ácidos minerales diluïdos.

- d) No se disuelve en álcalis diluïdos pero sí en hidróxido sódico concentrado.
- e) El proceso de formación del precipitado es más lento que en el caso del estroncio (II) y calcio (II); así mismo el precipitado es menos voluminoso, disminuyendo éste según el orden: Ca(II), Sr(II), Ba(II).

### Interpretación.

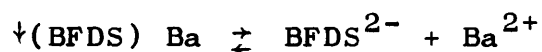
a) Especie que origina el precipitado.

Dado el pH de formación del precipitado y propiedades de éste, la posible reacción es:



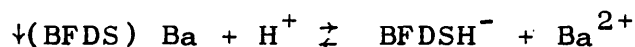
b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del equilibrio:



c) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión":



d) Comportamiento frente a álcalis.

La solubilidad es debida al aumento de la fuerza iónica.

B) ENMASCARAMIENTO.

Se ha comprobado experimentalmente que BFDS no inhibe las reacciones generales de precipitación de bario(II); únicamente queda inhibida la coloración amarillo-verdosa característica que presenta este ión a la llama.



GRUPO IIb DEL SISTEMA PERIODICO

## GRUPO IIb: Zn, Cd, Hg.

### Caracteres Generales.

Estos tres elementos se encuentran ubicados en la Tabla Periódica a continuación del grupo del cobre, plata y oro, y poseen dos electrones s exteriores a orbitales d completos. Mientras que en el caso del Cu, Ag y Au los orbitales d completos pueden perder uno o dos electrones d para formar iones o complejos en los estados de oxidación II ó III, ello no sucede con los elementos del grupo II, los que en ningún caso adoptan estados de oxidación mayores que II. Este hecho puede justificarse en base a los valores extremadamente altos de los terceros potenciales de ionización del Zn, Cd y Hg, encontrándose en la práctica que ni las energías de solvatación ni las reticulares son suficientes como para hacer el estado de oxidación III químicamente estable.

La desviación principal de la valencia del grupo se encuentra en el caso bastante peculiar del mercurio (I), que forma el ión de características prácticamente únicas:  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Estudios no confirmados (23) efectuados en sistemas de sales fundidas han demostrado la existencia de  $\text{Cd(I)}$  como ión  $\text{Cd}_2^{2+}$ . Sin embargo no existen pruebas acerca de la existencia de  $\text{Zn(I)}$  o  $\text{Cd(I)}$  en solución acuosa.

Como estos elementos no presentan valencias múltiples, ni tampoco forman compuestos en los cuales sus orbitales d no se encuentren completos, es más conveniente considerarlos como elementos que no son de transición, a pesar de la facilidad con que forman complejos, particularmente con el amoníaco, las aminas y los iones haluro y cianuro.

La química del Cd es esencialmente similar a la del Zn, pero el Hg presenta potenciales de ionización excepcionalmente altos y es bastante inerte desde el punto de vista químico. Estas propiedades del mercurio se consideran generalmente como una manifestación del denominado "par inerte", o existencia de un estado de oxidación inferior en dos unidades, a la valencia del grupo, lo que justifica la existencia del dímero.

Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  se asemejan en muchos sentidos al  $\text{Mg}^{2+}$ , formando numerosas sales isomorfas a las de este ión. A pesar de que el  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  poseen una tendencia pronunciada a formar complejos, los complejos de  $\text{Hg}^{2+}$  son generalmente varios órdenes de magnitud más estables que los de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Los tres elementos forman numerosos compuestos que poseen un alto grado de carácter covalente. Este hecho puede relacionarse con la mayor facilidad con que puedan deformarse los orbitales d completos respecto a la deformabilidad de los orbitales tipo gas noble de los iones alcalinotérreos.

## CINC (II)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH} = 4-5$ ) se forma un precipitado blanco cuando el reactivo está en relación molar 1:1 al catión. Este precipitado es soluble en ácidos minerales, en álcalis y en exceso de BFDS.

Cuando el cinc (II) reacciona con un exceso de BFDS se origina un complejo amarillo pálido estable a temperatura de ebullición, al tiempo (4 horas) y en el intervalo de pH, desde 1,5 a 12.

Sensibilidad: pD del precipitado = 3,8

pD del complejo = 3,8

#### Composición y estequiometría del precipitado.-

Disuelto el precipitado en ácido clorhídrico 2M, se comprueba en la disolución la presencia de cinc (II) con sulfuro sódico y se identifica BFDS con ión ferroso.

En el estudio estequiométrico se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo: catión, confirmando una vez más que la especie insoluble corresponde a un monoquelato.

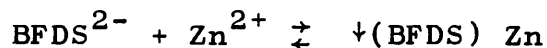
### Propiedades del precipitado.

- a) Sometido a calefacción, se disuelve, pero al enfriar reprecipita.
- b) Es soluble en exceso de reactivo, dando lugar a una coloración amarilla pálida.
- c) El precipitado se disuelve en ácidos minerales ( $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ó  $\text{NO}_3\text{H}$  2M).
- d) Es soluble en carbonato sódico, cianuro potásico, amoníaco e hidróxido sódico 2M.

### Interpretación.

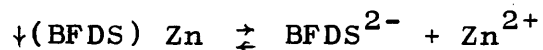
- a) Especie que origina el precipitado.

Dado el pH de precipitación y que el precipitado muestra una relación molar 1:1, la posible reacción es:



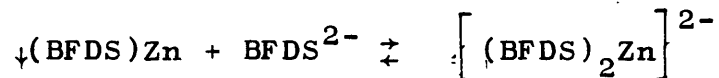
- b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del equilibrio siguiente:

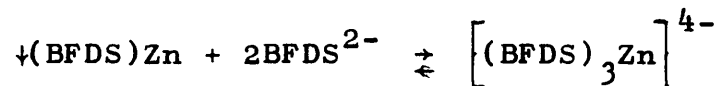


c) Solubilidad en exceso de reactivo.

La causa es la formación de bis o trisquelatos:

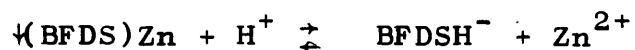


ó



d) Solubilidad en ácidos.

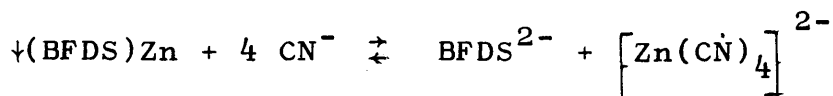
Se debe al predominio de formación del "zwitterión":



e) Solubilidad en álcalis y cianuro potásico.

En hidróxido sódico se explica por formación de ión cincato y en amoníaco o cianuro por formación de los respectivos complejos a que da lugar el cinc (II) en esos medios.

Las posibles reacciones son:



Comportamiento de BFDS frente a diferentes  
compuestos de cinc (II).

Al adicionar un exceso de BFDS sobre distintos compuestos de cinc (II), se han hecho las siguientes observaciones:

- a) Los precipitados de hidróxido, carbonato, cianuro y ferrocianuro de cinc (II), se disuelven en BFDS obteniéndose una disolución de color amarillo pálido.
- b) Son insolubles en BFDS los precipitados de sulfuro y mercuritiocianato de cinc (II).
- c) No se observa reacción aparente alguna, cuando se trata con BFDS disoluciones de cinc (II) en las que el ión se encuentra bien en forma de cincato o bien complejoado con cianuro o amoníaco.

Conclusión.

El ión cinc (II) puede formar especies insolubles como monoquelatos o especies solubles como bis o trisquelatos, siendo éstos estables en medio ácido (desde pH 1,5) y en medio alcalino (hasta pH 12). Estas suposiciones se demuestran en el estudio del complejo en disolución.

TABLA I

ENMASCARAMIENTO DEL CINC (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	Se intensifica el color amarillo, por calefacción, precipita blanco.	↓SZn
CNK 2M	No se observa reacción	-
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
Hg(SCN) <sub>4</sub> K <sub>2</sub> <sup>+</sup> +SO <sub>4</sub> Cu	No se observa reacción	-

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.



## B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados, se exponen con sus resultados en la Tabla I; en ella puede observarse que BFDS inhibe todas las reacciones generales de cinc (II) excepto la que tiene lugar con ácido sulfhídrico, que aunque no llega a enmascararla, dificulta su precipitación.

## C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Con el fin de estudiar los espectros de absorción correspondientes a los posibles complejos de Zn(II)-BFDS en función del pH, en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; se han utilizado disoluciones de concentración en reactivo y catión de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Se han obtenido los espectros de absorción del posible complejo midiendo frente al reactivo, debido a que en la zona U.V. la absorción es muy intensa, y una dilución grande conduce a la disociación del complejo.

Como se puede observar en la Figura 2a, a pH 3,5 aparece un sólo máximo de absorción a 250 nm. De 200 a 240 nm el posible complejo incoloro, responsable del pico de absorción se hace hipocrómico respecto al

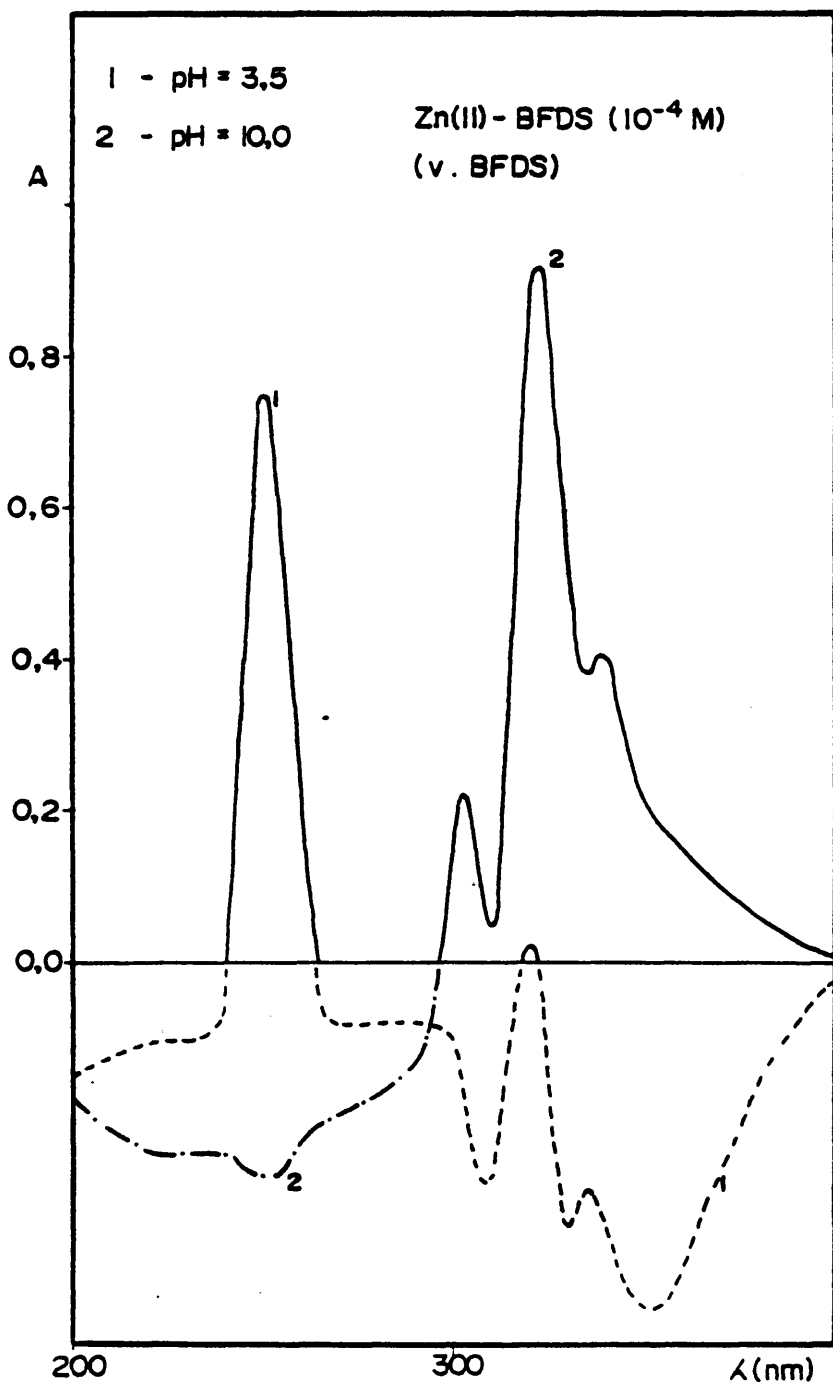


Fig. 2 a

reactivo; lo mismo ocurre a partir de 265 nm excepto a 320 nm que la diferencia de absorbancias entre reactivo y complejo es nula.

A pH 10,0, aparece un máximo muy intenso a 323 nm y otro menos intenso a 302 nm, a longitudes de onda inferiores a 296 nm, el posible complejo formado es hipocrómico respecto al reactivo. Dicho complejo es de color amarillo débil, por lo que no se observan bandas de absorción en la región visible.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

Las variaciones de la absorción frente al pH se muestran en las Figuras 2 a y b correspondiendo la primera a las curvas espectrales obtenidas a los pH óptimos, 3,5 y 10,0 no mostrando las intermedias para no hacer confusa la gráfica. La segunda muestra la curva diferencial a las dos longitudes de onda de máximo 250 nm y 323 nm.

En ambas Figs. se observa que, al disminuir la acidez ( $0 < \text{pH} < 3,5$ ) aparece una banda de máximo a 250 nm. A partir de pH 3,5 esta banda sufre un efecto hipocrómico, a la par que va apareciendo otra a 323 nm (efecto hipercrómico), cuya máxima absorbancia se obtiene a pH 10,0; a partir de este pH comienza a ser menos intensa, seguramente por formación competitiva de cincato.

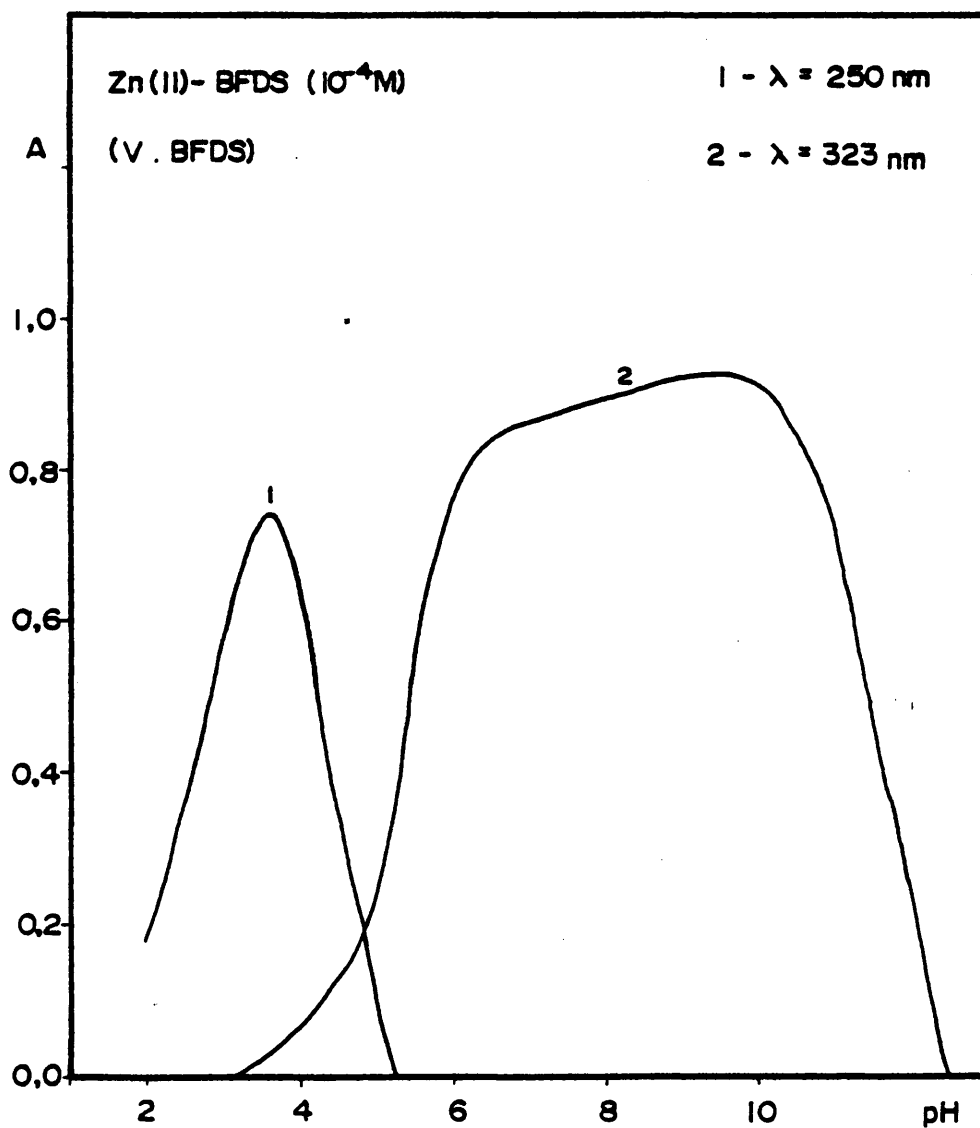
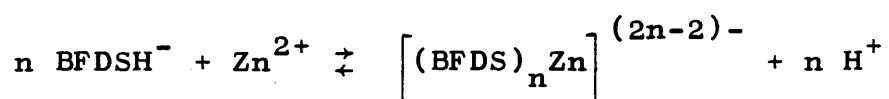


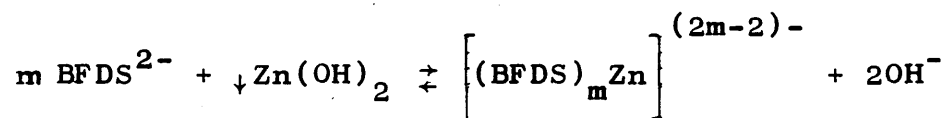
Fig. 2 b

### Interpretación de los resultados.

Considerando los valores de  $pK$  del reactivo, éste se encuentra en solución a  $pH < 5$  bajo la especie iónica  $BFDSH^-$  y el  $Zn(II)$  como  $Zn^{2+}$ , por lo que la reacción que posiblemente tiene lugar entre las dos especies será:



A  $pH > 5,5$  la especie de reactivo que interviene en la formación del complejo es  $BFDS^{2-}$ ; el ión  $Zn(II)$  se debería encontrar como  $Zn(OH)_2$  precipitado, por lo que el posible mecanismo de reacción que puede admitirse para la formación del complejo es:



### Conclusiones.

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A  $pH < 4,5$  se forma un complejo con máximos de absorción a 250 nm; la especie del reactivo que interviene en la formación del complejo es el "zwitterión"  $BFDSH^-$ ; el  $pH$  óptimo de formación es 3,5.

- A  $\text{pH} > 5,5$  la especie predominante del reactivo es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el pH óptimo de formación es 10,0; el posible complejo a este pH presenta su máximo valor de absorbancia a  $\lambda = 323 \text{ nm}$ .

Al no mostrar efectos batocrómicos la banda de máximo de 250 nm al aumentar el pH sino efectos hipocrómicos, la aparición de la nueva banda a 323 nm debe ser producto la formación de un nuevo complejo con distinta estequiometría (como se demuestra en el apartado siguiente).

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 250 y 323 nm, para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,5 y 10,0 respectivamente.

El método que se ha llevado a cabo para la determinación es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y ha sido necesario, como ya se ha dicho, efectuar las medidas frente al reactivo.

##### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo

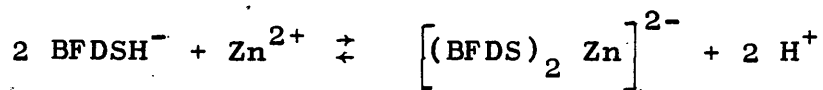
constante la concentración de reactivo,  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de Zn (II). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3 a y b.

En la gráfica correspondiente a pH 3,5 y  $\lambda = 250$  nm, se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar M/L = 1/2. El primer tramo recto se corresponde con la formación progresiva de complejo.

A pH 10,0 y  $\lambda = 323$  nm, se observan también dos rectas que se cortan en la relación molar M/L = 1/3; el primer tramo se corresponde con la formación progresiva del trisquelato.

#### Interpretación de los resultados.

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que a pH 3,5 se forma un complejo de estequiometría M/L = 1/2, formado mediante la reacción:



La pendiente del primer tramo de la curva, correspondiente a la formación creciente del complejo, toma un valor dado por la absortividad molar,  $\epsilon$ , de  $8750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor de la constante

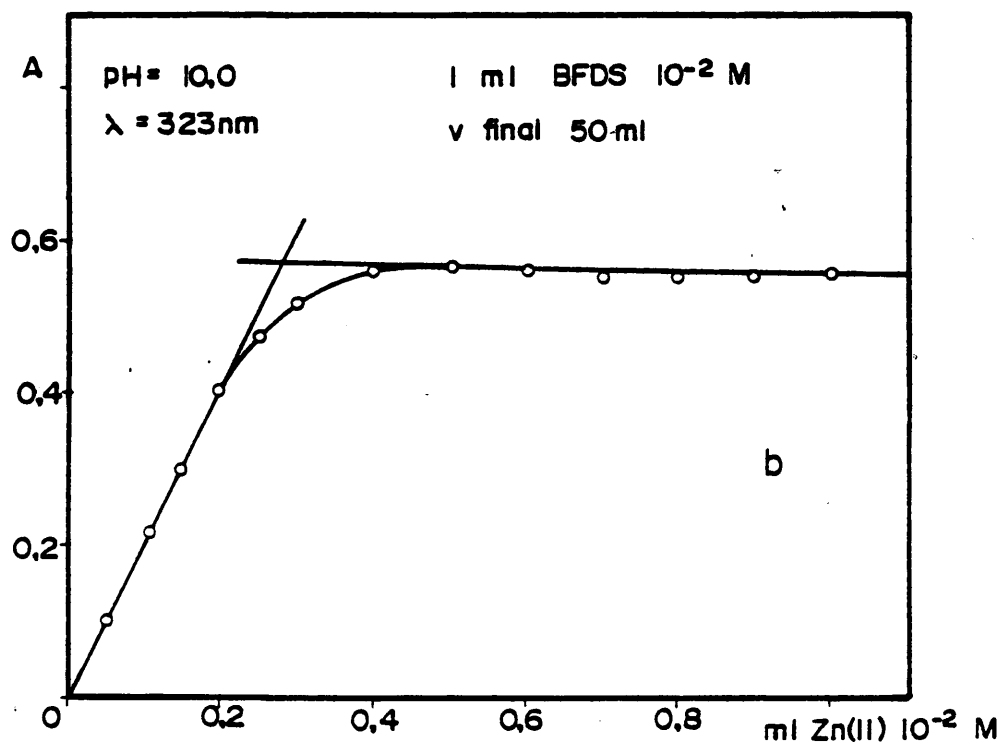
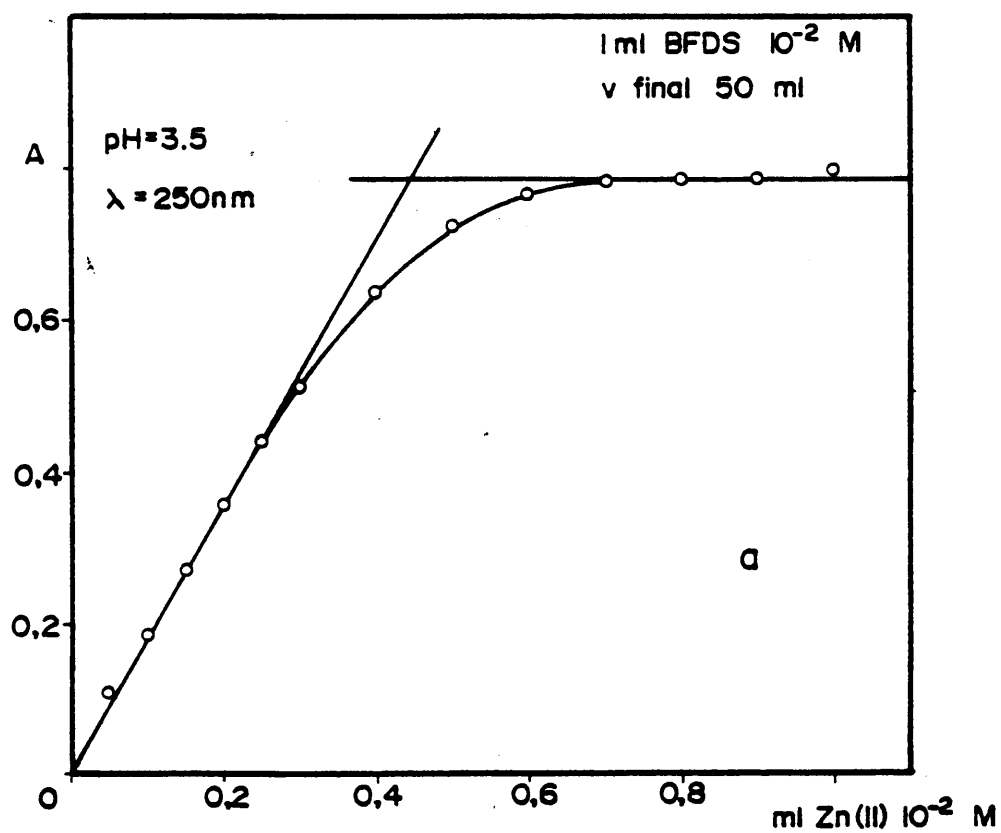


Fig. 3

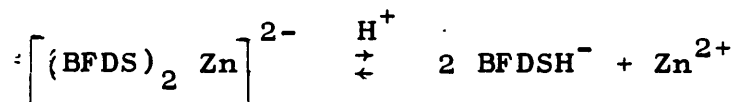


global aparente de disociación del posible complejo, se ha calculado según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas tiene un valor de absorbancia  $A_1 = 0,78$  que sería la que correspondería al complejo, si éste no estuviera disociado. Disociado, tiene una absorbancia  $A_2 = 0,68$  la diferencia entre los dos valores corresponde a la fracción disociada o grado de disociación

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,10}{0,78} \times 100 = 13,3 \%$$

La reacción en el equilibrio del complejo será:



Si el bisquelato no estuviera disociado, su concentración en el equilibrio sería

$$C_0 = 0,45 \times 10^{-2} \times \frac{1}{50} \text{ M ,}$$

como por cada 100 moles se disocia  $\alpha$ , la concentración del complejo que queda sin disociar será:

$$C_0 (1 - \alpha).$$

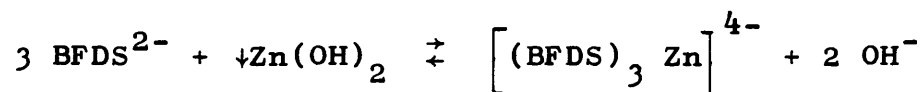
Luego el valor de la constante global aparente de disociación a 20 °C será:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,45 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,13^3}{1 - 0,13} =$$

$$= 8,79 \times 10^{-11}$$

$$pK = 10,1$$

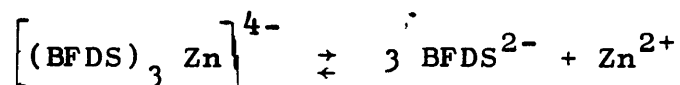
A pH 10,0 y  $\lambda = 323$  nm se obtiene también un complejo de estequiometría M/L = 1/3. La reacción de formación, podría ser:



La pendiente del primer tramo recto, toma un valor dado por la absorptividad molar,  $\epsilon' = 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor del grado de disociación  $\alpha'$ , a 20 °C será:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,57 - 0,5}{0,57} \times 100 = 12,3 \%$$

La reacción de disociación del trisquelato sería:



Su constante global aparente de disociación será:

$$K' = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1-\alpha} = \frac{27(0,28 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,12^4}{1 - 0,12} =$$

$$= 1,1 \times 10^{-15}$$

$$pK' = 14,9$$

F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de cinc (II)  $10^{-2}$  M; las absorbancias se midieron a 250 y 323 nm a pH 3,5 y 10,0 respectivamente.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones de cinc (II) comprendidas entre 0,7 y 3,3 ppm a pH 3,5 y  $\lambda = 250$  nm y de 0,7 a 2,5 ppm a pH 10,0 y  $\lambda = 323$  nm; para una concentración del reactivo de 107 ppm.

G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Se forma un monoquelato insoluble a pH comprendidos entre 1,5 y 12, en exceso de metal.

En exceso de ligando se forman:

- A pH 3,5 un único complejo de estequimetría  $1/2 =$  M/L, cuya absorptividad molar es  $\epsilon = 8750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a pH 3,5 y temperatura ambiente de 20 °C, un 13,3 %; su constante global aparente de diso-

ciación tiene un valor en esas condiciones dado por su  $pK = 10,1$ .

- A pH 10,0 se forma también un sólo complejo de estequiometría  $1/3 = M/L$ ; su absorptividad molar es  $\epsilon' = 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times l$ . El grado de disociación del trisquelato a 20 °C es de 12,3 % y el valor de la constante global aparente de disociación es  $pK' = 14,9$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple en el bisquelato de 0,7 a 3,3 ppm y en trisquelato de 0,7 a 2,5 ppm cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

## CADMIO (II)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH} = 4-5,5$ ) se forma un precipitado blanco cuando el reactivo está en relación molar 1:1 al catión. Este precipitado es soluble en medios más ácidos y en álcalis fuertes ( $\text{pH}=13$ ); es soluble también en exceso de reactivo.

Cuando reacciona el cadmio (II) con un exceso de BFDS, se forma un complejo amarillo pálido ( $\text{pH}=5$ ), estable al calor (temperatura de ebullición) y al tiempo (4 horas). Cuando se trata esta solución con amoníaco ( $\text{pH}=11$ ) se forma un precipitado blanco.

#### Sensibilidad:

pD del precipitado ..... = 3,2  
pD del complejo ..... = 3,5  
pD del precipitado en medio  
amoniacal ..... = 3,6

#### Composición y estequiometría de los precipitados.

Tratados los precipitados con ácido clorhídrico 2M, se identifica en las dos soluciones cadmio(II) con ácido sulfhídrico y BFDS con ión ferroso.

En el estudio estequiométrico, se ha obtenido para los dos casos, la relación molar 1:1 de reactivo: catión, correspondiente a la formación de un monoquelato.

Propiedades de los precipitados.

a) Del precipitado formado cuando BFDS está en relación molar 1:1 al catión:

- a.1) Este precipitado se disuelve por acción del calor (temperatura de ebullición), reprecipitando por enfriamiento.
- a.2) Es soluble en exceso de reactivo.
- a.3) Es soluble en ácidos diluidos.
- a.4) Tratado el precipitado con amoníaco (pH=11), se hace más voluminoso.
- a.5) Es soluble en álcalis fuertes (pH=13) por precipitación del hidróxido de cadmio.

b) Del precipitado formado en medio amoniacal.

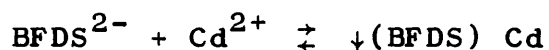
- b.1) Es insoluble en exceso de BFDS y de hidróxido amónico 2M.
- b.2) Por acción del calor (temperatura de ebullición) se hace más cristalino.
- b.3) El precipitado es soluble en medio ácido.

### Interpretación.

- a) Del precipitado formado cuando BFDS y cadmio (II) están en relación molar 1:1.

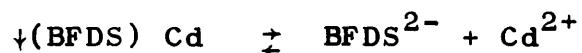
a.1) Especie que origina el precipitado.

Como la reacción al parecer tiene lugar en la relación molar 1:1 se puede escribir:



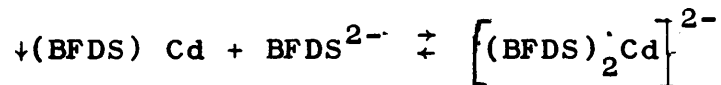
a.2) Solubilidad en caliente.

La disolución del precipitado en caliente, se explica por el desplazamiento hacia la derecha del siguiente equilibrio:



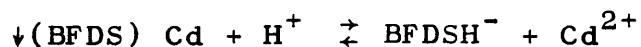
a.3) Solubilidad en exceso de reactivo.

La causa se debe a la formación de bis o tris-quelatos.



a.4) Solubilidad en medio ácido.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión"

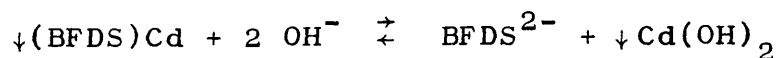


a.5) Insolubilidad en hidróxido amónico.

El precipitado tratado con amoníaco se hace más voluminoso, debido a la formación de un precipitado con BFDS, mejor nucleado y más puro. Debe tratarse de un monoquelato de cadmio, de mayor cristalinidad, y, por tanto, mayor insolubilidad en exceso de reactivo.

a.6) Solubilidad en álcalis fuertes.

Se debe a la precipitación del hidróxido de cadmio (II).



b) Del precipitado formado en medio amoniacal.

b.1) Especie que origina el precipitado.

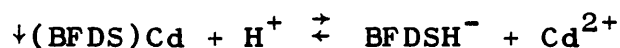
Dadas las propiedades de éste, se puede escribir como el monoquelato, debido a no existir en su molécula  $\text{NH}_3$ .

*La ausencia de  $\text{NH}_3$  se ha comprobado en el precipitado con cobaltinitrito sódico a pH 4,5.*



## b.2) Solubilidad en medio ácido.

Se debe a la formación del "zwitterión" por desplazamiento a la derecha del equilibrio:



### Comportamiento de BFDS frente a diferentes compuestos de cadmio (II).

El hidróxido de cadmio se disuelve en exceso de BFDS; por acción del calor esta disolución se enturbia, reprecipitando el hidróxido (pH=13), confirmándose una vez más la existencia de quelatos solubles inestables al calor (temperatura de ebullición) a este pH.

Cuando se obtiene el hidróxido de cadmio (II) en medio amoniacal, se solubiliza en BFDS pero a medida que transcurre el tiempo, precipita blanco de aspecto totalmente distinto al del hidróxido (pH=11), lo que confirma la existencia de la especie insoluble BFDS-Cd(II), obtenida en este medio.

También es soluble en BFDS el cianuro de cadmio, obteniéndose una solución de color amarillo, e insolubles el sulfuro y carbonato, incluso en caliente.

### Conclusión.

El ión cadmio(II), puede formar especies insolubles

como monoquelatos, cuando el reactivo está en relación molar 1:1 al catión o bien en medio amoniacal en exceso de BFDS, y especies solubles como bis o trisquelatos, siendo estos últimos estables en medio ácido (pH=2) y en medio alcalino (pH=12). Estas suposiciones se demuestran en el estudio posterior.

$P_s(BFDS)Cd$  ( $9 < pH < 11$ )  $< 10^{-14}$ , puesto que es más insoluble que el  $CO_3Cd$ .

#### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla II se resume el estudio realizado acerca del poder enmascarante de BFDS sobre las reacciones de cadmio(II); los resultados indican que BFDS interfiere en la precipitación del hidróxido y carbonato e inhibe las reacciones de cadmio con hidróxido amónico y cianuro potásico, con este último, el color amarillo de la solución de cadmio(II) y BFDS, se intensifica.

#### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm. Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

TABLA II

ENMASCARAMIENTO DEL CADMIO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Por acción del calor, precipita blanco.	+Cd(OH) <sub>2</sub>
NH <sub>4</sub> OH 2M	Precipitado blanco que contiene Cd <sup>2+</sup> y BFDS, y no NH <sub>3</sub>	+ (BFDS)Cd
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5 M	En frío no se observa reacción. Por acción del calor se descompone y se obtiene otro precipitado blanco de distinto aspecto.	+Carbonatos básicos de Cd <sup>2+</sup>
SH <sub>2</sub>	Precipitado amarillo en medio ácido clorhídrico	+SCd
CNK 2M	Se intensifica el color amarillo de la disolución del complejo $\left[ (\text{BFDS})_n \text{Cd} \right]^{(2n-2)-}$	(*) BFDS-Cd(II)- -CN <sup>-</sup>

NOTA - (\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

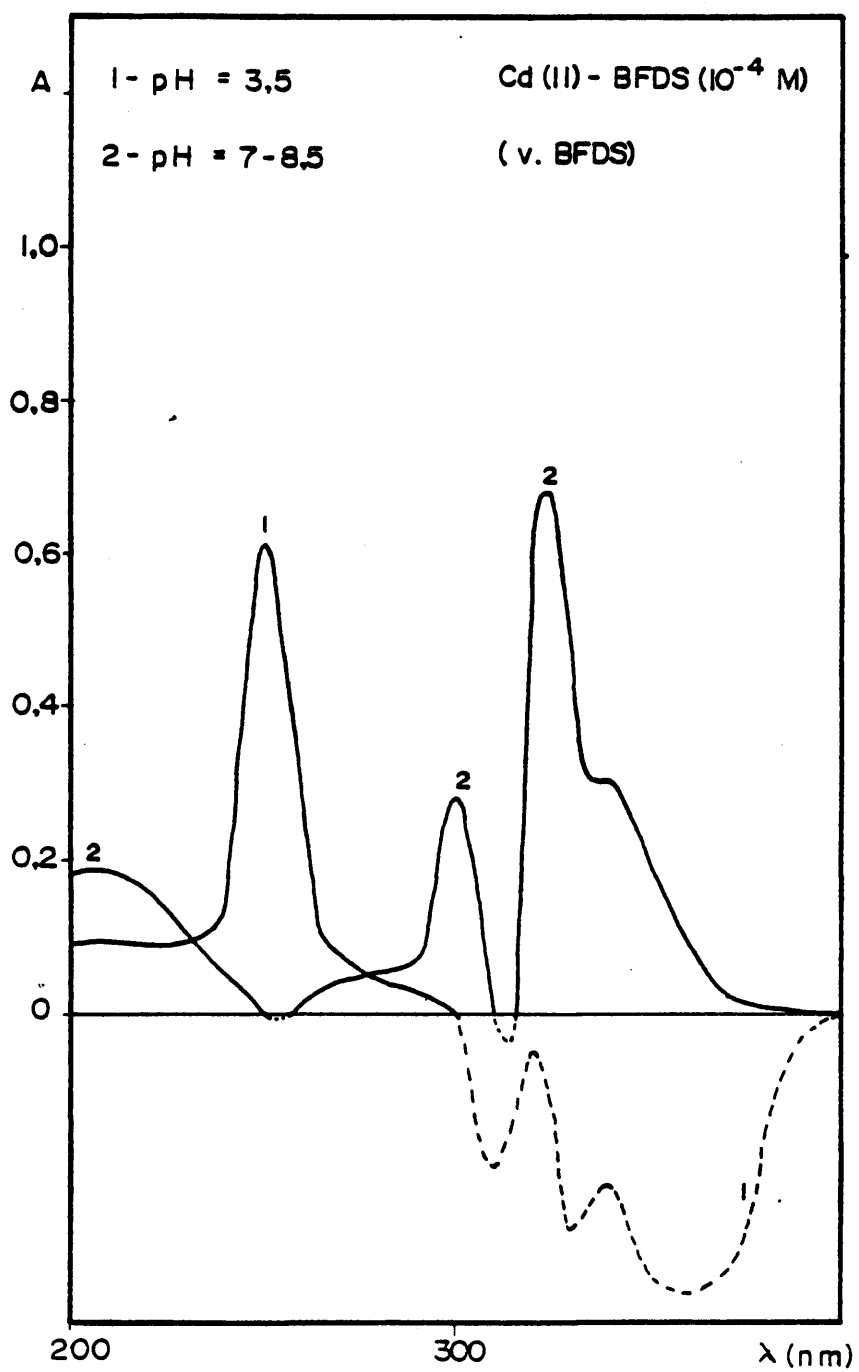


Fig. 4 a

De los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de cadmio(II) (Fig. 4 a, donde se muestran los más representativos), parece deducirse que en medio ácido, pH 3,5 se obtiene un único máximo de absorción a la longitud de onda de 250 nm. A partir de 300 nm, el posible complejo formado se hace hipocrómico respecto al reactivo.

A pH > 5 el pico de absorción a 250 nm desaparece y se originan dos nuevos máximos, uno a la longitud de onda de 325 nm y otro menos intenso a 300 nm.

En la región visible, a partir de 400 nm, no se observan bandas de absorción debido a que el posible complejo de Cd(II)-BFDS es amarillo muy pálido.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

En la Fig. 4 b, se representa la influencia que ejerce la variación del pH sobre el complejo Cd(II)-BFDS a  $\lambda = 250$  y 325 nm respectivamente. Se observa que el posible complejo responsable del máximo de absorción a 250 nm se forma en el intervalo de pH comprendido entre 2,5 y 4,5. El máximo valor de absorbancia se obtiene a pH 3,5.

En la gráfica correspondiente a 325 nm, se observa que a partir de pH 4,0 hay un aumento de absorbancia,

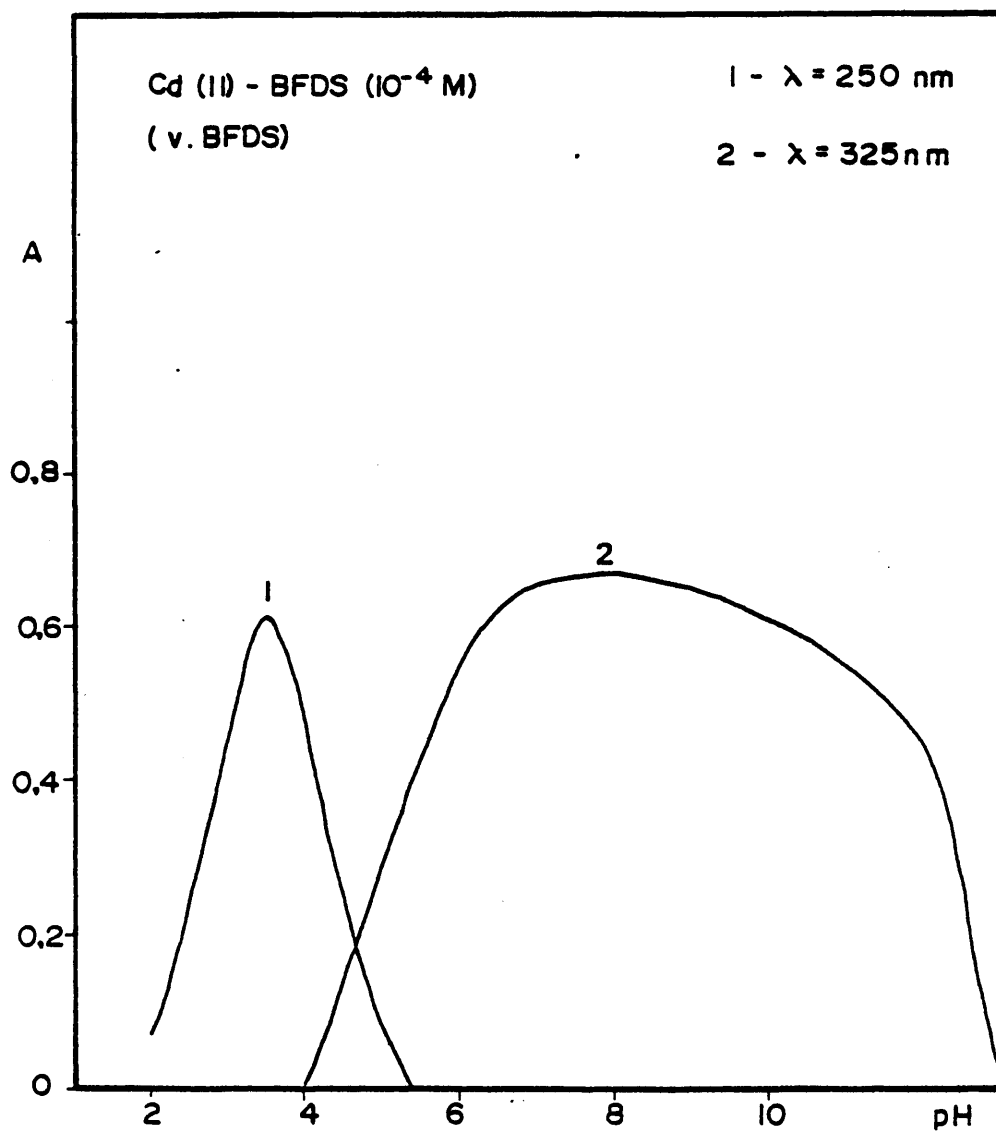
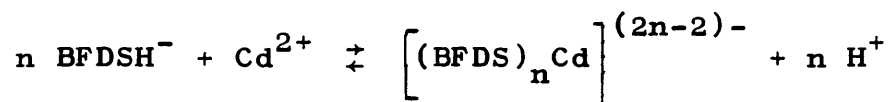


Fig. 4 b

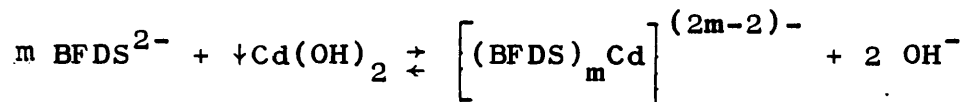
obteniéndose su máximo valor a pH 7-8,5. A partir de pH 12, hay una disminución brusca en el valor de la misma y a pH 13 se hace nula.

### Interpretación de los resultados.

De acuerdo con los valores de pK del reactivo, se puede interpretar que la especie iónica del ligando que reacciona a pH 3,5 es BFDSH<sup>-</sup>. Como a este pH el ión Cd(II) existe en solución como Cd<sup>2+</sup>, el posible mecanismo de reacción debe ser:



A pH 7-8,5 la especie de reactivo que predomina es BFDS<sup>2-</sup>; el Cd(II) a estos pH se encuentra como Cd(OH)<sub>2</sub> precipitado, por lo que la reacción que puede asignarse para la formación del posible complejo es:



Como en el caso del cinc la aparición de bandas de máximo a pH > 3,5 y desaparición de éstas puede indicar la formación de complejos de estequiometría distinta.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 250 y 325 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,5 y 7,0 respectivamente. El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo.

##### Método de la fracción molar.

Las medidas de absorbancia se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de ligando  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de cadmio(II). Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 5 a y b.

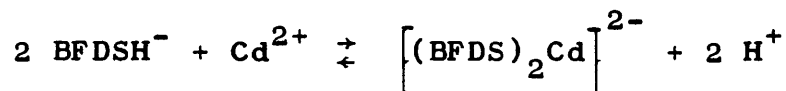
A pH 3,5 y  $\lambda = 250$  nm, se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ , se corresponden con la formación progresiva de complejo y el exceso de catión respectivamente.

En la gráfica obtenida a pH 7,0 y  $\lambda = 325$  nm, se observan también dos rectas que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/3$ .

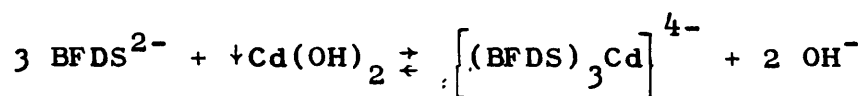


### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos en la Fig. 5 a dan prueba inequívoca de la formación de un complejo a pH 3,5 de estequiometría M/L = 1/2, formado mediante la reacción:



A pH 7 se obtiene también un complejo de estequiometría 1/3, M/L. La reacción que posiblemente tiene lugar es:



A pH 3,5 la pendiente del primer tramo de la curva, correspondiente a la formación creciente del complejo, toma un valor dado por la absorptividad molar,  $\epsilon = 6334 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El segundo tramo de pendiente cuya  $\epsilon = 1000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$  se corresponde; con el exceso de Cd(II) adicionado. El valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado, se calcula según el método del grado de disociación.

En el punto de corte de las dos rectas, el valor de la absorbancia  $A_1$  es de 0,65 que sería la que correspondería al complejo si éste no estuviera disociado. Al estar disociado su absorbancia es menor:  $A_2 = 0,57$  luego la diferencia entre  $A_1$  y  $A_2$  corresponde a la fracción disociada o grado de disociación.

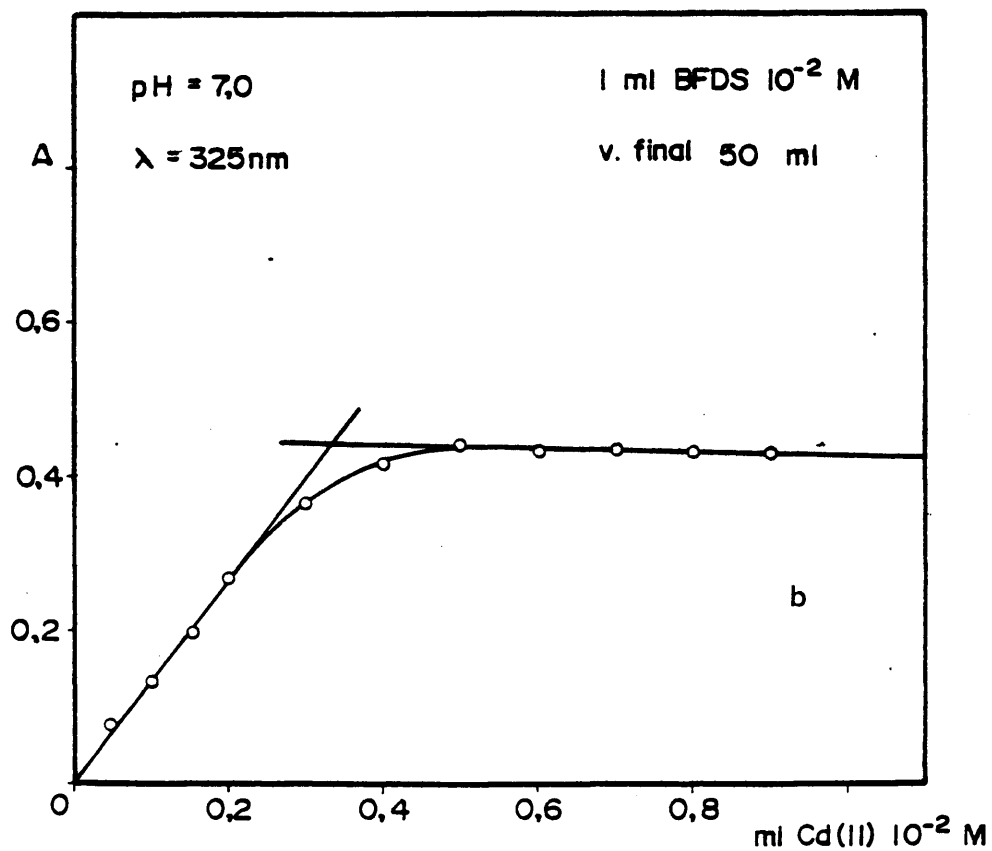
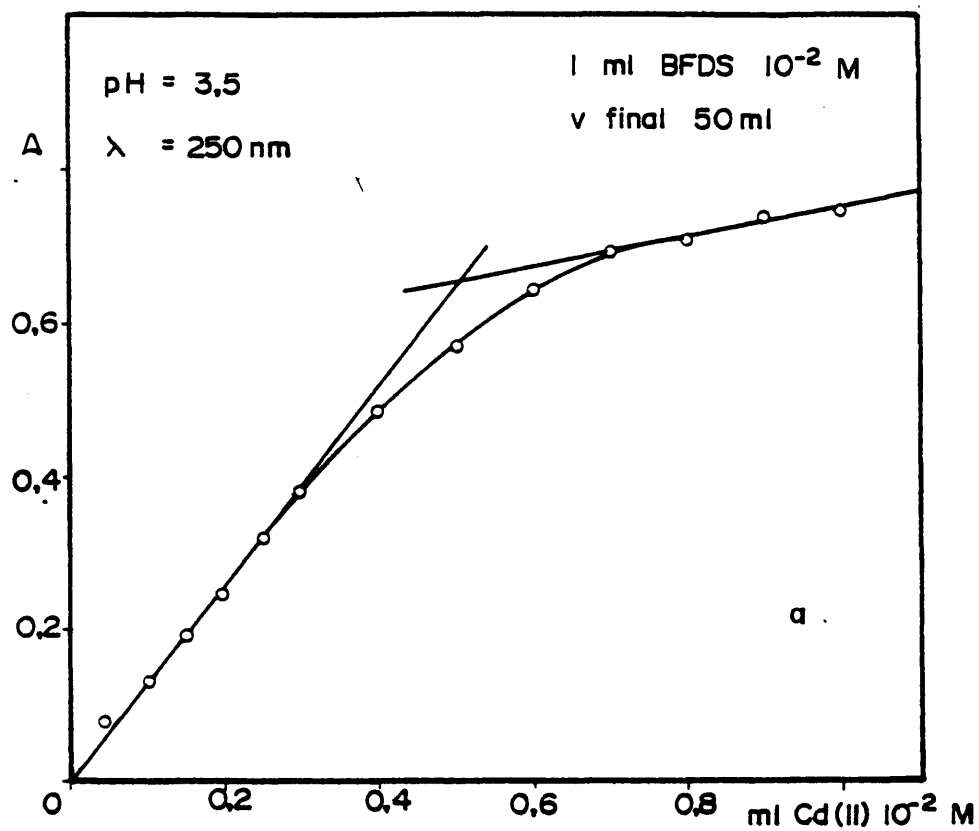
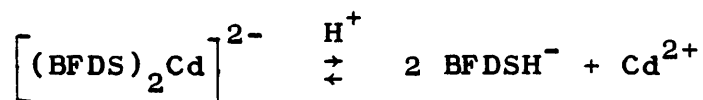


Fig. 5

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,08}{0,65} \times 100 = 12,3 \%$$

La reacción de equilibrio del complejo en solución, de estequiometría  $1/2 = M/L$  será:



Si se disocia  $\alpha \%$ , como la concentración en el equilibrio es  $C_0 = 0,5 \times 10^{-2} \times \frac{1}{50} \text{ M}$ , la constante global aparente de disociación tendrá un valor dado por:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,5 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,12^3}{1 - 0,12} =$$

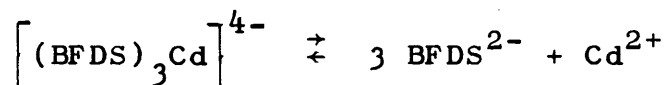
$$= 7,85 \times 10^{-11}$$

$$pK = 10,1$$

A pH 7,0 la pendiente del primer tramo recto, tiene un valor dado por la absortividad molar  $\epsilon' = 6750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El grado de disociación de este complejo será:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,44 - 0,39}{0,44} \times 100 = 11,3 \%$$

La reacción en el equilibrio del trisquelato en solución será:



Por tanto su constante global aparente de disociación será:

$$K' = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1 - \alpha} = \frac{27(0,33 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,11^4}{1 - 0,11} =$$
$$= 1,27 \times 10^{-15}$$

$$pK' = 14,9$$

F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de cadmio(II)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 250 y 325 nm para valores de pH 3,5 y 7,0 respectivamente.

Se ha observado que se cumple la ley de Beer para concentraciones de cadmio(II) comprendidas entre 2,3 y 6,8 ppm a pH 3,5 y  $\lambda = 250$  nm y de 2,3 a 4,5 ppm a pH 7,0 y  $\lambda = 325$  nm, para una concentración de reactivo de 107 ppm.

G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Formación de un monoquelato insoluble a pH 4,5-5 en exceso de metal o bien en medio amoniacal (pH 11) en exceso de BFDS.

En exceso de ligando se forman:

- A pH 3,5 un único complejo de estequiometría  $1/2 = M/L$ , cuya absorptividad molar tiene un valor  $\epsilon = 6334 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo se disocia a temperatura ambiente del orden de 20 °C en 12,3 %. Por tanto su constante global aparente de disociación tiene un valor en esas condiciones,  $pK = 10,1$  (valor que está de acuerdo con las predicciones en el estudio cualitativo).
- A pH 7,0 se forma un sólo complejo de estequiometría  $M/L = 1/3$ , cuya absorptividad molar tiene un valor  $\epsilon' = 6750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo se disocia a 20 °C el 11,3 %. Su constante global aparente de disociación tiene un valor  $pK' = 14,9$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple en el bisquelato de 2,3 a 6,8 ppm y en el trisquelato de 2,3 a 4,5 ppm cuando se añaden 107 ppm de BFDS.

## MERCURIO (I)

*El ión mercurio(I) forma muy pocos complejos, debido a la poca tendencia que tiene este ión a formar enlaces coordinados.*

### A) REACCION.

Reacciona dando una disolución incolora en medio ácido (pH = 2-2,5) estable al calor (temperatura de ebullición), al tiempo (4 horas), en el intervalo de pH de 2 a 8.

En medio ácido, pH = 2-2,5 y en relación molar 1:1, reactivo: catión, se obtiene un precipitado blanco que desaparece por agitación.

### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla III, se exponen los resultados experimentales obtenidos, se aprecia que BFDS no llega a enmascarar las reacciones de precipitación del mercurio (I), excepto en el caso del cromato y difenilcarbocida, debido sin duda a la tendencia del ión mercurioso a dismutarse al aumentar el valor del pH.

Aunque BFDS, tiene escaso poder enmascarante, sobre las reacciones del mercurio (I) con reactivos generales, dificulta la acción de éstos, apareciendo

TABLA III

ENMASCARAMIENTO DEL MERCURIO (I)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Precipitado negro, disminución a pH = 8,5-9	$\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Hg}^0$
$\text{NH}_4\text{OH}$ 2M	No se aprecia reacción hasta pH = 9-9,5 en que se dismuta.	$\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Hg}^0$
$\text{SH}_2$	Precipitado negro	+SHg y $\text{Hg}^0$
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ 0,5M	Precipitado amarillo que ennegrece por dismutación.	+HgO y $\text{Hg}^0$
$\text{CrO}_4\text{K}_2$ 0,5M	No se aprecia reacción.	-
IK 0,5M	La disolución adquiere tonalidad parda que por acción del calor se enturbia. En exceso de reactivo se produce dismutación.	$\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$ y $\text{Hg}^0$
ClH 2M	Precipitado blanco. La precipitación se favorece con calor.	+ $\text{Cl}_2\text{Hg}_2$
CNK 2M	Dismutación	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ y $\text{Hg}^0$
Difenil-carbacida 1 %	No se observa reacción.	-
$\text{Cl}_2\text{Sn}$ 5 %	Reacción de reducción	+ $\text{Cl}_2\text{Hg}_2$ y $\text{Hg}^0$

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

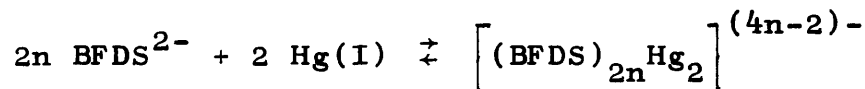
alguna anomalía en cuanto a la tonalidad de los precipitados y abundancia de los mismos.

*Los cromatos de mercurio(I), bajo las formas amorfa o cristalina (24), se disuelven en BFDS por acción del calor; el resto de los compuestos sólidos que forma el mercurio(I) con los reactivos generales, son insolubles en frío y en caliente en BFDS.*

### Interpretación.

Los hechos observados, permiten admitir la existencia de un complejo formado por el ión mercurioso y BFDS, poco estable frente a los reactivos generales del mercurio (I).

La reacción que tiene lugar podría ser:



Siendo  $n = 1$  ó  $2$  (en concordancia con los índices de coordinación del ión mercurioso).

### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Con el fin de establecer los espectros de absorción correspondientes al posible complejo Hg(I)-BFDS en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 400 nm, se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión fueron de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.



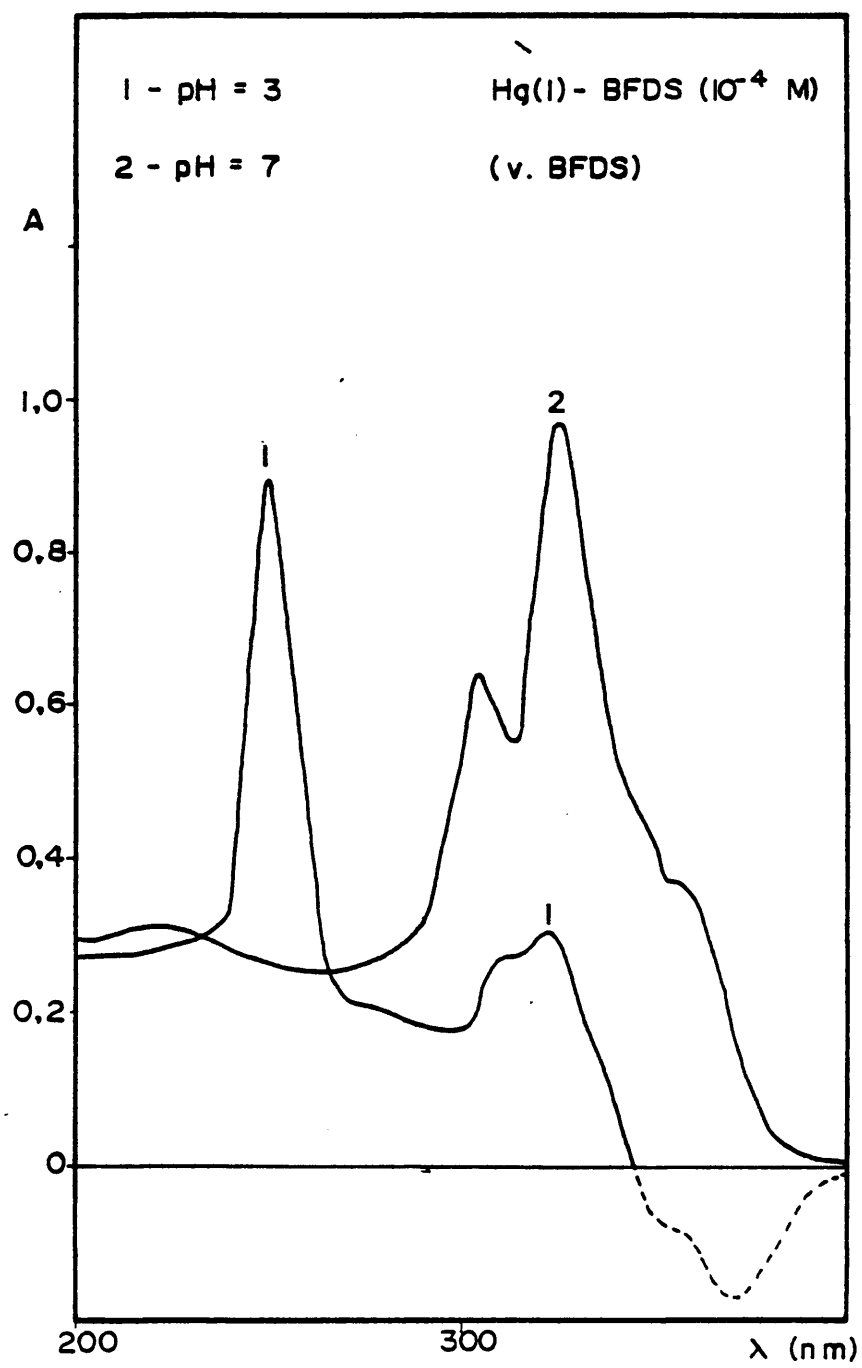


Fig. 6 a

De los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de Hg(I), (Fig. 6 a, en la que se muestran los más representativos), parece deducirse que existen diferencias en cuanto a la forma del espectro y a la posición de los máximos de absorción.

En medio ácido,  $\text{pH} < 5$ , aparece un máximo a 250 nm y una banda ancha y poco intensa en la región próxima a 325 nm, a partir de 345 nm, el posible complejo se hace hipocrómico respecto al reactivo. A  $\text{pH} > 5$ , desaparece el máximo correspondiente a 250 nm y la banda próxima a 325 nm se intensifica a la vez que se desdobra netamente en dos máximos, uno a la longitud de onda de 325 nm y otro menos intenso a 305 nm.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El estudio de la influencia que ejerce la variación del pH sobre las absorbancias producidas a 250 y 325 nm del posible complejo Hg(I)-BFDS, se muestra en la Fig. 6 b. En ella se observa que a 250 nm los máximos valores de absorbancia se obtienen a pH 3,0. A valores superiores de pH la absorbancia decrece rápidamente, estabilizándose a partir de pH 5.

A la longitud de onda de 325 nm, el máximo de absor-

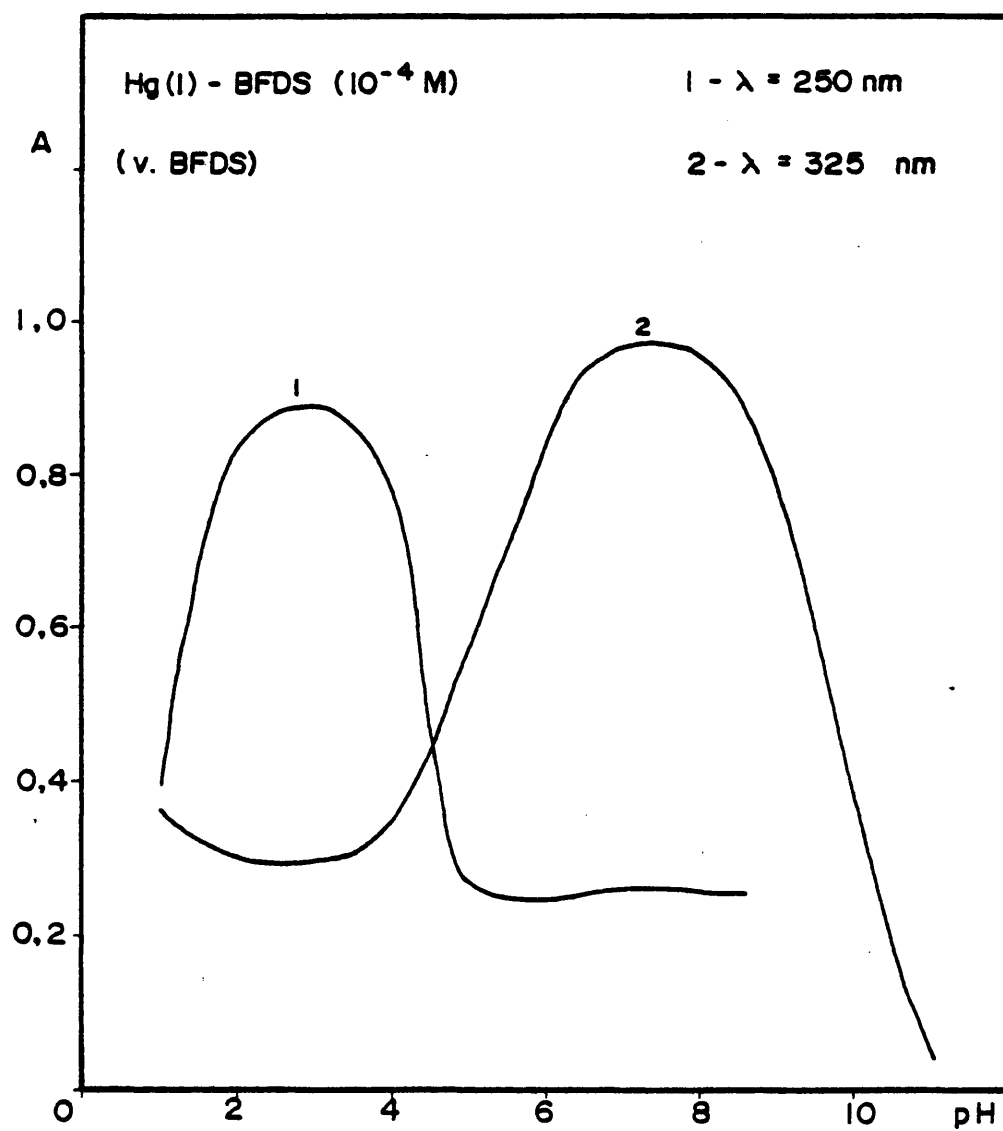
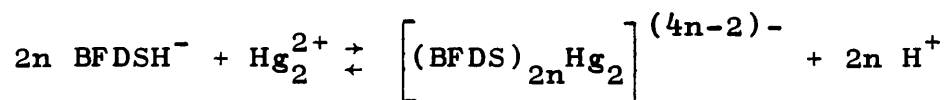


Fig. 6 b

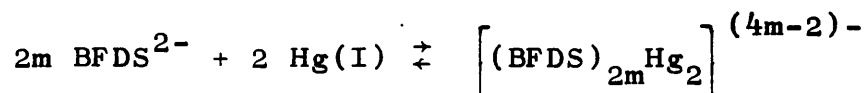
ción se obtiene a pH 7-8; a pH comprendidos entre 1 y 4 se observa una pequeña depresión en la absorban-  
cia, para aumentar de forma progresiva hasta pH 7;  
a pH>8, la absorbancia decrece bruscamente, anulándo-  
se a pH 11.

### Interpretación de los resultados.

El reactivo se encuentra en solución a pH 3,0 bajo la especie iónica predominante de BFDSH<sup>-</sup> y el Hg(I) como Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, por lo que la reacción que tiene lugar entre las dos especies podría ser:



A pH 7,0 la especie del reactivo que interviene en la formación del complejo es BFDS<sup>2-</sup>; a este pH el ión Hg(I) se hubiera dismutado, si no existiera un ión estabilizante, como es BFDS, aunque por lo que el posible mecanismo de reacción que puede admitirse para la formación del posible complejo es:



### Conclusiones.

De lo expuesto anteriormente, puede admitirse la existencia de uno o más complejos de Hg(I), cuya composi-

ción dependerá del pH.

A  $\text{pH} < 5$  la especie de reactivo que predomina en solución y por tanto interviene en la formación del complejo es  $\text{BFDSH}^-$ ; el pH óptimo de formación es 3,0.

A  $\text{pH} > 5$  la especie predominante del reactivo es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el pH óptimo de formación del complejo es 7,0.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 250 y 325 nm, para estudiar la composición de los posibles complejos formados a  $\text{pH} = 3,0$  y  $\text{pH} = 7,0$  respectivamente. El método aplicado para su determinación es el de la fracción molar. No ha sido posible aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y no presentar bandas en la zona visible.

##### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo ( $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml para  $\lambda = 325$  nm y de  $10^{-4}$  M en 50 ml para  $\lambda = 250$  nm), y variando la concentración de mercurio.

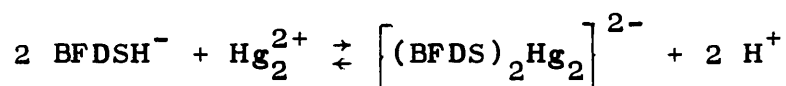
rio (I). Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 7 a y b.

A pH = 3,0 y 250 nm, se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar M/L = 1/1.

En la gráfica obtenida a pH = 7,0 y 325 nm, se observan dos tramos rectos que se cortan en la relación molar M/L = 1/2.

#### Interpretación de los resultados.

A la vista de la Fig. 7 a, se llega a la conclusión de la formación de un único complejo a pH = 3,0 y  $\lambda = 250$  nm de composición M/L = 1/1, formado mediante la reacción:



La pendiente del primer tramo de la curva, correspondiente a la formación creciente del complejo, toma un valor dado por la absorptividad molar,  $\epsilon$ , de  $10833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El segundo tramo de pendiente cuya  $\epsilon = 6250 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , se corresponde con el exceso de Hg(I) adicionado ( $\lambda$  de absorción 240 nm); el valor de la constante global aparente de disociación del posible complejo se ha calculado según el método del grado de disociación.

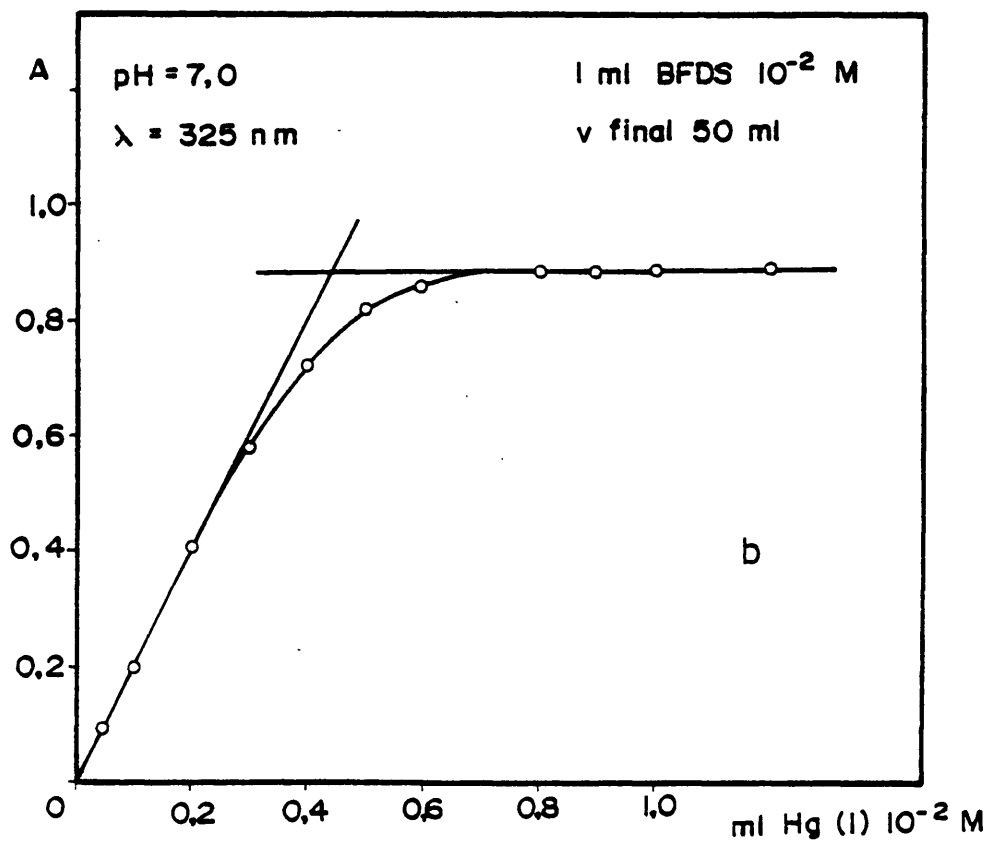
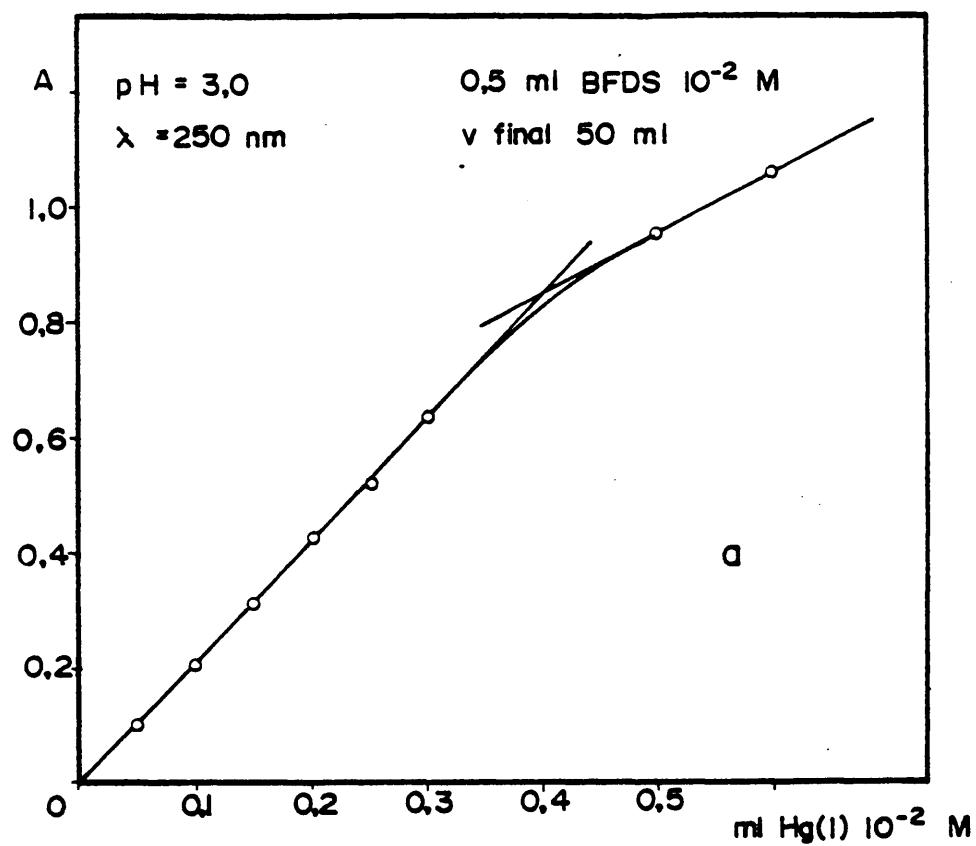
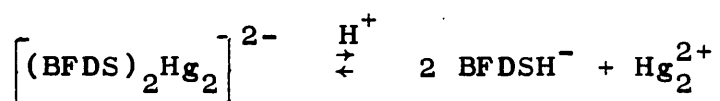


Fig. 7

El punto de corte de las dos rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 0,86$  correspondiente al complejo sin disociar. Disociado tiene una absorbancia  $A_2 = 0,84$ , luego al grado de disociación  $\alpha$ , tiene un valor

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,02}{0,86} \times 100 = 2,3 \%$$

La reacción en el equilibrio del complejo será:



Si no estuviera disociado, su concentración sería  $C_0 = 0,4 \times 10^{-2} \times \frac{1}{50}$  M. La constante global aparente de disociación tiene un valor a 20 °C (temperatura ambiente):

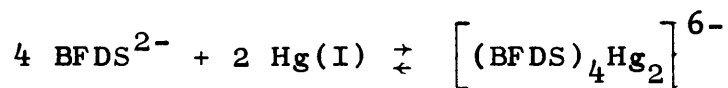
$$K = \frac{(2 C_0 \alpha)^2 C_0' \alpha}{C_0 (1-\alpha)} = \frac{2(0,4 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,023^3}{1 - 0,023} =$$

$$= 1,6 \times 10^{-13}$$

$$C_0' = C_0/2$$

$$pK = 12,7$$

A pH 7,0 y 325 nm se forma un complejo de composición M/L = 1/2, (Fig. 7 b), la reacción de formación podría ser:



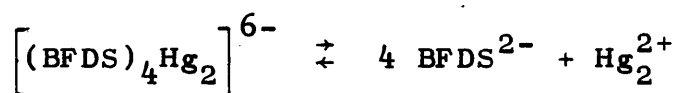


La pendiente del primer tramo recto toma un valor dado por la absorptividad molar

$\epsilon' = 9833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el grado de disociación  $\alpha'$ , a 20 °C es:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,87 - 0,78}{0,87} \times 100 = 10,8 \%$$

La reacción de disociación en el equilibrio sería:



Su constante global aparente de disociación será:

$$K' = \frac{(4 C_0 \alpha)^4 C'_0 \alpha}{C_0 (1-\alpha)} = \frac{128 (0,45 \times 10^{-2} \times 1/50)^4 0,108^5}{1 - 0,108} =$$

$$= 1,38 \times 10^{-19}$$

$$C'_0 = C_0/2$$

$$\text{pK}' = 18,9$$

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de mercurio(I)  $10^{-2}$  M. Se midieron las absorbancias a 250 nm y pH 3,0. Se ha observado que se cumple la ley de Beer para concentraciones de Hg(I) comprendidas entre 2 y 16 ppm.

Análogamente se observó que existe cumplimiento de esta ley para concentraciones de Hg(I) comprendidas entre 2 y 6 ppm a pH 7,0 y  $\lambda = 325$  nm.

#### G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forma un único complejo de estequiometría 1/1, M/L, cuya absorptividad molar es  $\epsilon = 10833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a 20 °C, un 2,3 %, su constante global aparente de disociación tiene un valor,  $pK = 12,7$
- A pH 7,0 se forma un único complejo de estequiometría 1/2, M/L, su absorptividad molar es  $\epsilon' = 9833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo se disocia al pH dado y temperatura de 20 °C un 10,8 %; tiene un valor de  $pK' = 18,9$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple en el monoquelato de 2 a 16 ppm y en el bisquelato de 2 a 6 ppm, cuando se añaden 53 ppm de BFDS.

## MERCURIO (II)

### A) REACCION.

En medio ácido (pH 1,5) da lugar a una solución incolora, estable al calor (temperatura de ebullición), al tiempo (4 horas) y en el intervalo de pH desde 1 hasta 9,5.

Da en medio amoniacal (pH=9,5), un precipitado blanco abundante, siendo la reacción de formación del precipitado lenta.

Sensibilidad: pD del precipitado = 3,2

#### Composición y estequiometría del precipitado.

*El precipitado disuelto en ácido nítrico 2M, da reacción de mercurio(II) con cloruro estannoso o ditizona y de BFDS con hierro(II).*

*Estudiada su estequiometría, se llegó como resultado a la correspondiente a un monoquelato.*

#### Propiedades del precipitado.

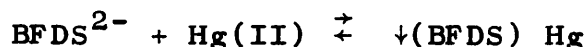
- a) Se disuelve por acción del calor (temperatura de ebullición), reprecipitando por enfriamiento.
- b) El precipitado se descompone en hidróxido sódico con formación de óxido mercúrico (pH $\geq$ 12).

- c) Es soluble en ácidos minerales ( $\text{pH} \leq 1$ ) y en ácido acético 2M.

### Interpretación.

- a) Especie que origina el precipitado.

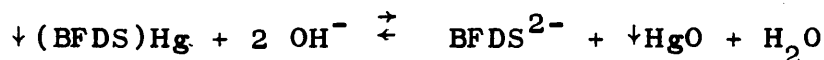
Dado que el precipitado se forma en medio amoniacal y que la estequiometría corresponde a un monoquelato, la reacción será:



*El precipitado está exento de  $\text{NH}_3$  (reacción de Nessler negativa), por lo que el amoníaco sólo facilita un medio alcalino no muy fuerte.*

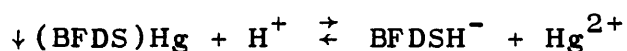
- b) Solubilidad en hidróxido sódico (2M).

En medio fuertemente alcalino ( $\text{pH} 12$ ), el precipitado se descompone con formación de óxido mercúrico amarillo.



- c) Solubilidad en medio ácido ( $\text{pH} \leq 1$ ).

Se debe al predominio de formación del "zwitterión".

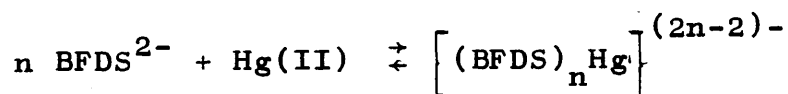


Comportamiento de BFDS frente a diferentes com-  
puestos de mercurio (II).

- a) El cromato de mercurio (II) es soluble en exceso de BFDS a temperatura ambiente.
- b) El óxido mercúrico es insoluble en un exceso de BFDS incluso a ebullición.
- c) El cianuro de mercurio (II) es soluble en un exceso de BFDS por acción del calor.
- d) El resto de los compuestos sólidos de mercurio (II) son insolubles en BFDS incluso a ebullición.

Interpretación.

El estudio realizado, permite admitir la existencia de un monoquelato de mercurio insoluble y otro soluble, cuya reacción vendrá dada por:



Esta suposición se demuestra en el estudio posterior.

Conclusión.

El mercurio (II) forma especies insolubles en medio alcalino de  $\text{pH} < 9,5$  y especies solubles, estables en el intervalo de pH desde 1 hasta 9,5.

TABLA IV

ENMASCARAMIENTO DEL MERCURIO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Precipitado amarillo (pH=12)	↓HgO
NH <sub>4</sub> OH 2M	Precipitado blanco abundante que contiene Hg(II) y BFDS	↓(BFDS)Hg
SH <sub>2</sub>	Precipitado negro a cualquier pH	↓SHg
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	Precipitado blanco que contiene Hg(II) y BFDS.	↓(BFDS)Hg
CrO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción.	-
IK 0,5M	La disolución adquiere coloración amarilla intensa.	(*) BFDS-Hg(II)-I <sup>-</sup>
CNK 2M	No se observa reacción.	-
Cl <sub>2</sub> Sn 5 %	Precipitado gris.	↓Cl <sub>2</sub> Hg <sub>2</sub> y Hg <sup>0</sup>
Ditizona o Difenil-tiocarbazona 0,1 %	Complejo de color amarillo naranja, extraíble en tetracloruro de carbono o cloroformo.	Ditizona-Hg(II)

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

## B) ENMASCARAMIENTO.

La acción enmascarante de BFDS sobre las reacciones de precipitación de mercurio (II), se resumen en la Tabla IV. Se observa que en presencia de BFDS se inhibe la precipitación con cianuro, cromato y ioduro; con este último la solución toma color amarillo. Con carbonato, da un precipitado de distinto aspecto y coloración al del carbonato mercurico. Dificulta la acción de los álcalis fuertes.

## C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la región comprendida entre 200 y 400 nm; para ello se utilizaron disoluciones que contenían reactivo y catión en concentraciones  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de mercurio (II) a distintos pH, muestran variaciones en cuanto a la forma del espectro, a la posición de los picos de las bandas de absorción y en la magnitud de la absorbancia.

En la Fig. 8 a, se exponen los espectros más representativos; se observa que en medio ácido, pH=2-3, aparecen dos máximos de absorción muy definidos,

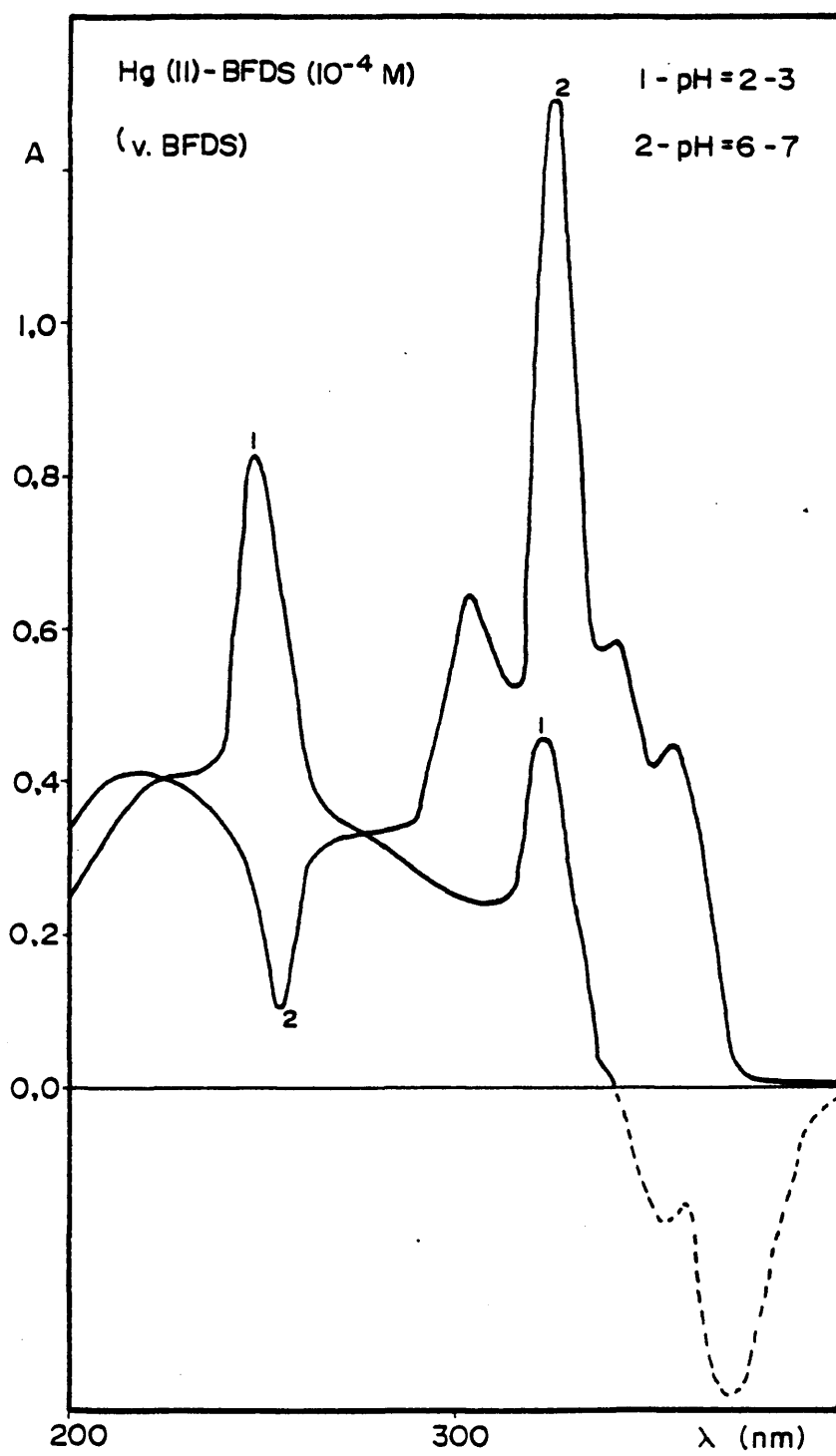


Fig. 8 a



uno a la longitud de onda de 250 nm y otro menos intenso a 325 nm, a partir de 340 nm el complejo se hace hipocrómico respecto al reactivo.

A pH 6-7, la banda a 250 nm desaparece y en su lugar se obtiene un mínimo; el máximo correspondiente a 325 nm se hace muy intenso y aparece otro débil a 305 nm. A pesar de que el máximo a 325 nm es muy intenso ( $A=1,29$ ), las medidas son poco precisas debido a las absorbancias tan grandes que presentan reactivo complejo.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

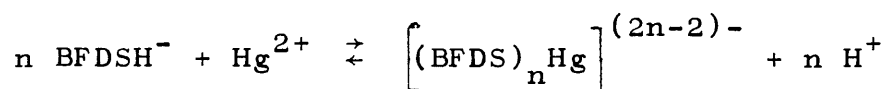
En la Fig. 8 b, se representa la influencia que ejerce la variación de pH sobre las absorbancias a 250 y 325 nm del posible complejo de Hg(II)-BFDS.

Se observa que el máximo valor de absorbancia a la longitud de onda de 250 nm, se obtiene a pH 2-3, a valores superiores de pH, se aprecia un descenso brusco de la absorbancia, de pH 6,5 a 8,5 se estabiliza y a pH 10,5 se hace nula.

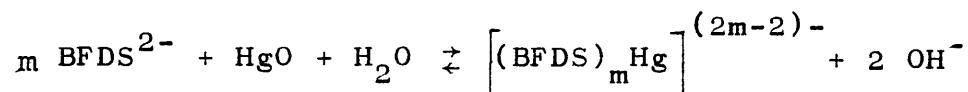
En la gráfica correspondiente a 325 nm, la absorbancia se mantiene constante hasta un valor de pH 2,5 a partir de este pH hay un aumento progresivo de la misma alcanzando su máximo valor a pH 6-7, a valores superiores de pH la absorbancia decrece bruscamente para anularse a pH 10,5.

### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, se puede interpretar que la especie iónica del reactivo que predomina en solución a pH 2-3 es BFDSH<sup>-</sup>; como a estos valores de pH el ión Hg(II) existe en solución como Hg<sup>2+</sup>, el posible mecanismo de la reacción debe ser:



A pH 6-7, la reacción que puede asignarse para la formación del posible complejo, teniendo en cuenta que la especie predominante del reactivo en solución a estos pH es BFDS<sup>2-</sup> y que el ión Hg(II) existe como HgO, será:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH < 4 se forma un complejo con máximos de absorción a 250 nm; la especie del reactivo que entra a formar parte del mismo es BFDSH<sup>-</sup>; se elige como pH óptimo de formación 2,5.

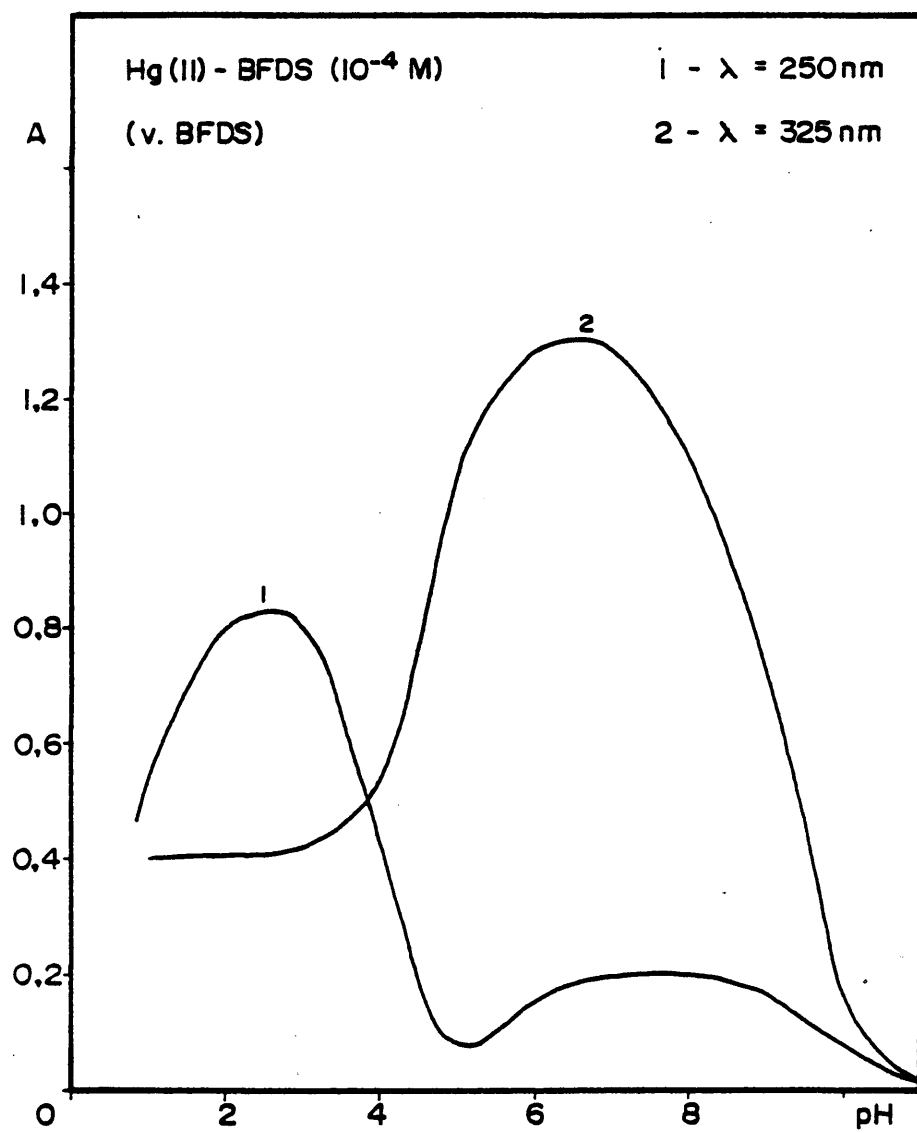


Fig. 8 b

- A pH comprendidos entre 4 y 9, la especie de reactivo que interviene en la formación del complejo es  $\text{BFDS}^{2-}$ , el pH óptimo de formación es 6-7. El complejo que se origina presenta máximos de absorción a 325 nm.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas espectrofotométricas a 250 y 325 nm para el estudio de la composición de los posibles complejos formados a pH 2,5 y 6,0 respectivamente. El método que se ha llevado a cabo es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región ultravioleta presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo.

##### Método de la fracción molar.

Manteniendo constante la concentración de reactivo,  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de mercurio (II), se han obtenido las gráficas expuestas en las Figs. 9 a y b.

En la gráfica obtenida a pH 2,5 y  $\lambda = 250$  nm, se observan dos rectas que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ . El primer tramo recto se corresponde con la formación progresiva de complejo. A idénticos resultados se llega a pH 6,0 y  $\lambda = 325$  nm.

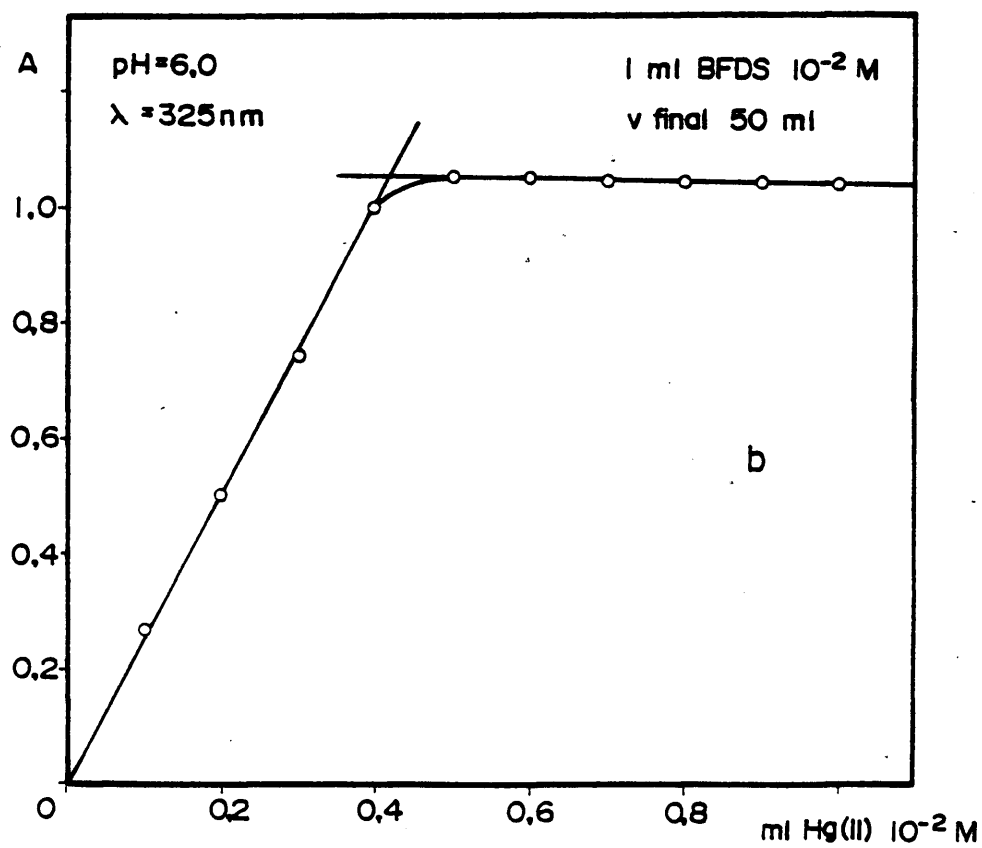
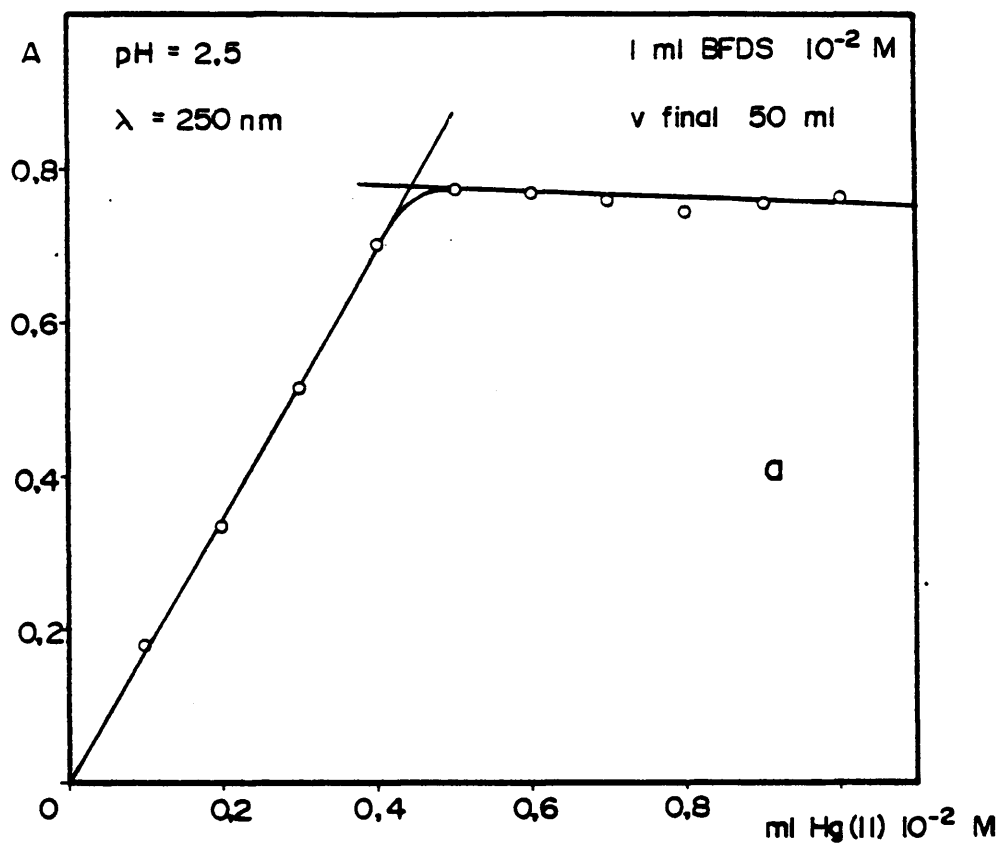


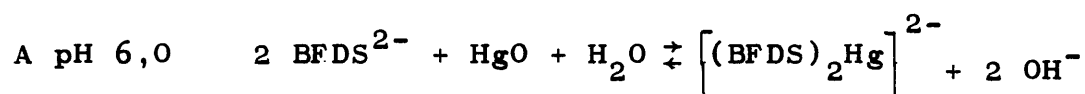
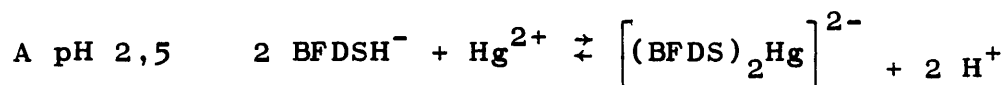
Fig.9

### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un único complejo a pH 2,5 de composición  $M/L = 1/2$ , con máximos de absorción a 250 nm.

A pH 6,0 se obtiene también un bisquelato con máximo de absorción a 325 nm.

Las reacciones que posiblemente tienen lugar son:



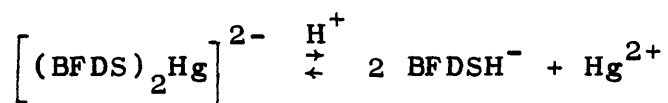
A pH 2,5 y  $\lambda = 250$  nm, la pendiente del primer tramo recto de la curva, correspondiente a la formación creciente del complejo, toma un valor, dado por la absortividad molar,  $\epsilon$ ,  $8750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .

La constante global aparente de disociación se calcula según el método del grado de disociación.

En el punto de corte de las dos rectas, el valor de la absorbancia  $A_1$  es 0,78 correspondiente al complejo sin disociar. Disociado tiene una absorbancia  $A_2 = 0,75$ , luego el grado de disociación  $\alpha$ , tiene un valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,03}{0,78} \times 100 = 3,8 \%$$

La reacción en equilibrio del complejo, a pH 2,5 y estequiometría M/L = 1/2, será:



La concentración del complejo si no estuviera disociado sería  $C_0 = 0,44 \times 10^{-2} \times \frac{1}{50}$  M; como por cada 100 moles se disocia  $\alpha$ , la concentración en el equilibrio será:  $C_0(1-\alpha)$ . Así la constante global aparente de disociación tiene un valor a 20 °C (temperatura ambiente):

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,44 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,038^3}{1 - 0,038} =$$

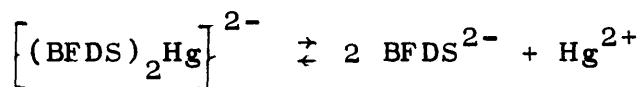
$$= 1,8 \times 10^{-12}$$

$$\text{pK} = 11,8$$

En la gráfica obtenida a pH 6,0 y 325 nm, la pendiente del primer tramo que corresponde a la formación del bisquelato, tiene un valor dado por la absorbividad molar,  $\epsilon'$ ,  $12500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$ ; el grado de disociación de este complejo es:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{1,05 - 1,02}{1,05} \times 100 = 2,9 \%$$

La reacción en el equilibrio será:



y la constante global aparente de disociación a 20 °C será:

$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,42 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,029^3}{1 - 0,029} =$$
$$= 6,4 \times 10^{-13}$$

$$pK' = 12,2$$

F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Esta ley se cumple en el intervalo de concentraciones de Hg(II) comprendidas entre 2 y 16 ppm en los dos casos para una concentración de reactivo de 107 ppm.

Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de Hg(II)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 250 y 325 nm para valores de pH 2,5 y 6,0 respectivamente.

G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un monoquelato insoluble en medio amoniacal (pH 9,5) en exceso de metal.



En exceso de ligando se forma:

- A pH 2,5 un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ , cuya absortividad es  $\epsilon = 8750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a temperatura ambiente del orden de 20 °C un 3,8 %; el valor de la constante global aparente de disociación en esas condiciones es  $pK = 11,8$ .
- A pH 6,0 la absortividad molar del complejo es  $12500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Su grado de disociación a 20 °C es  $\alpha' = 2,9 \%$  y su constante global aparente de disociación tiene un valor de  $pK' = 12,2$ .
- La ley de Beer, se cumple en el bisquelato de 2 a 16 ppm cuando se añaden 107 ppm de BFDS.

GRUPO IIIa DEL SISTEMA PERIODICO

### GRUPO III a: B, Al, Ga, In, Tl.

#### Caracteres Generales.

Tanto el aluminio, como sus congéneres Ga, In, Tl, son considerablemente más grandes que el boro, lo que hace que presenten un carácter iónico y metálico mucho más pronunciado. El aluminio elemental es claramente metálico, pero desde el punto de vista del carácter de sus enlaces, debe ser considerado como intermedio entre covalente e iónico, en este sentido el comportamiento de los restantes elementos del grupo es similar al del Al.

El estado trivalente es importante para los cuatro elementos, mientras que en cambio, el estado univalente se hace progresivamente más estable a medida que aumenta el peso atómico dentro del grupo, en el caso del Tl, constituye un aspecto muy importante de su química. La existencia de un estado de oxidación inferior en dos unidades a la valencia del grupo, es atribuida al denominado efecto del "par inerte". Sin embargo, se ha señalado (25) que la causa real del fenómeno no reside en la inercia intrínseca del par de electrones, que se manifestaría por el valor singularmente alto que tendría el potencial de ionización del par de electrones s, sino en el hecho de que la fortaleza de las uniones decrece a medida que aumenta Z dentro del grupo.

La tendencia del Al, Ga, In y Tl a completar el número de coordinación cuatro mediante la formación de polímeros, configura un comportamiento general de estos elementos, y la formación de anillos de cuatro miembros, es, a pesar de las tensiones asociadas con los ángulos de valencia, una forma común de alcanzar esa polimerización.

Finalmente, y en contraste con lo que sucede en el caso del boro, existe para estos elementos una química "catiónica" en soluciones acuosas. Por ejemplo existen iones hidratados, sales de oxoaniones y complejos, que en todos los casos presentan una estequiometría octaédrica.

El grupo IIIb se estudia incluido en las series de transición.

### ALUMINIO (III)

#### A) REACCION.

Al ir adicionando progresivamente BFDS, precipita hidróxido de aluminio en cuanto se alcanza la necesaria alcalinidad; este precipitado es insoluble en exceso de BFDS y se hace más abundante por adición de hidróxido amónico, pero en exceso de álcali se solubiliza por formación de aluminato.

*Se ensayó la presencia de aluminio, en el precipitado disuelto en ácido, por la reacción con alizarina S; así mismo se comprobó la ausencia de BFDS con hierro (II).*

## TALIO (I)

### A) REACCION.

No se observa reacción aparente alguna entre talio(I) y BFDS.

### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla V, se exponen los ensayos realizados junto con sus resultados; éstos parecen confirmar que el talio (I) no forma complejo con BFDS.

TABLA V

ENMASCARAMIENTO DEL TALIO (I)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
$\text{SH}_2$	Precipitado negro (pH>7)	$\downarrow \text{STl}_2$
$\text{CrO}_4\text{K}_2$ 0,5M	Precipitado amarillo	$\downarrow \text{CrO}_4\text{Tl}_2$
IK 0,5M	Precipitado amarillo	$\downarrow \text{ITl}$
$\text{ClH}$ 2M	Precipitado blanco	$\downarrow \text{ClTl}$
$\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ (s)	En exceso de este reactivo, aparece un precipitado anaranjado. La reacción es lenta.	$\downarrow \text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Tl}_3$
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ 0,5M	En exceso de este reactivo, precipita pardo. El líquido sobrenadante adquiere color verde.	$\downarrow \text{Tl}(\text{OH})_3$
$\text{PO}_4\text{H}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$ 5 %	Precipita amarillo, que en presencia de bromuro, se produce una oxidación de Tl(I) y reducción de Mo(VI) a azul de molibdeno.	$\downarrow \text{PO}_4\text{Tl}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$
$\text{NaOH}$ 2M	No se observa reacción.	-
$\text{NH}_4\text{OH}$ 2M	No se observa reacción.	-
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ 0,5M	No se observa reacción.	-

NOTA - Ninguno de los precipitados son solubles en BFDS.

GRUPO IVa DEL SISTEMA PERIODICO



GRUPO IV a : C, Si, Ge, Sn, Pb.

Caracteres Generales.

En varios grupos de la clasificación periódica se observa una variación del carácter electronegativo a electropositivo al aumentar el número atómico, ésta tendencia es muy evidente en el grupo IV. El carbono es estrictamente no metal, el silicio es esencialmente no metálico en sus propiedades químicas, el germanio es un metaloide y el estaño y, específicamente, el plomo, son metálicos. De la misma manera, existe en general, una disminución de la tendencia a formar cadenas en el orden  $C \gg Si \gg Ge \approx Sn \gg Pb$ ; esta tendencia puede atribuirse en parte a la disminución de la fortaleza de las uniones C-C, Si-Si, Ge-Ge, Sn-Sn y Pb-Pb.

Las electronegatividades de los elementos con hibridación  $sp^3$  no decrecen en forma monótona como hubiera podido esperarse, observando la tendencia general en otros grupos, siendo el orden  $C \gg Ge \gg Si \approx Sn \gg Pb$ , esta alteración del orden ha sido atribuida a los efectos del llenado de los orbitales  $d$ , y más adelante de los niveles  $f$ , de los elementos de transición y de los lantánidos, que afecta al efecto de pantalla sobre los electrones de valencia en los elementos que les siguen.

En relación a las propiedades estereóquímicas de los compuestos de los elementos del grupo IV, se puede decir que para el Si la única valencia importante es IV, cuya estereoquímica es casi siempre tetraédrica pero ocasionalmente octaédrica. En los restantes elementos, aunque aumenta la importancia relativa de la estructura octaédrica, también se encuentran algunos compuestos pentacoordinados.

En el Ge(II) y muy especialmente en el Sn(II) se sabe que el par solitario que no es empleado en formar enlaces, tiene una influencia importante sobre la estereoquímica, ocupando probablemente uno de los vértices del octaedro o tetraedro, estas distribuciones se denominan  $\psi$  octaédrica y  $\psi$  tetraédrica, respectivamente.

## GERMANIO (IV)

### A) REACCION.

Aparentemente no se observa reacción alguna del germanio (IV) con BFDS a ningún pH ni por acción del calor.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Del mismo modo se ha observado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de germanio (IV) con hidróxido sódico, amoníaco, ácido sulfhídrico y molibdato amónico.

A la vista de los resultados experimentales, se deduce que BFDS no forma complejos con germanio (IV), o si los forma son muy poco estables.

## ESTAÑO (II)

### A) REACCION.

En medio ácido ( $\text{pH}=1,5$ ) da con BFDS un precipitado rosa voluminoso, permaneciendo inalterable a la acción del calor (temperatura de ebullición); soluble en ácidos ( $\text{pH}\leq 1$ ) y en álcalis ( $\text{pH}=13$ ) obteniendo soluciones de color rosa.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 3,7$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.

*Disuelto el precipitado en ácido clorhídrico (2M), puede identificarse en la disolución estaño (II) con ácido sulfhídrico o azul de metileno y BFDS con hierro (II).*

*En el estudio estequiométrico se ha llegado a la relación molar 3:1 de reactivo:cación.*

#### Propiedades del precipitado.

- a) Es insoluble en exceso de BFDS incluso en caliente (temperatura de ebullición).
- b) Es soluble en ácidos ( $\text{pH}\leq 1$ ) obteniéndose soluciones de color rosa.
- c) El precipitado es soluble en álcalis fuertes ( $\text{pH}=13$ ) obteniéndose soluciones de color rosa.

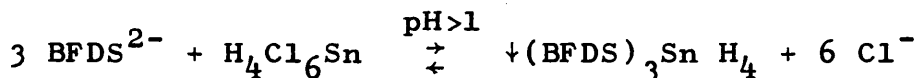
- d) Es soluble en complejantes de estaño (II), tales como oxalato y fluoruro.
- e) Se disuelve con dificultad en exceso de carbonato sódico (0,5 M) o amoníaco (2 M), sometido a ebullición, con soluciones de color rosa.

*Tratado el hidróxido de estaño (II) con BFDS se origina el precipitado rosa de BFDS-Sn(II).*

### Interpretación.

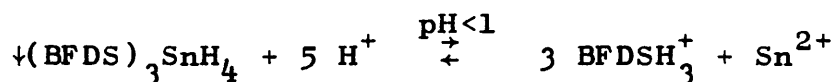
#### a) Especie que origina el precipitado.

Parece ser que la especie insoluble formada con BFDS y estaño (II) corresponde a:



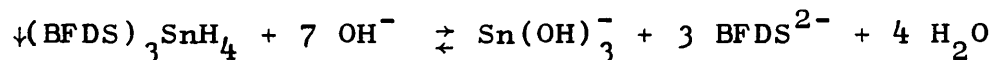
#### b) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión".



#### c) Solubilidad en álcalis fuertes.

El precipitado es soluble en medio fuertemente alcalino por formación del ión estannito.



d) Solubilidad en fluoruro u oxalato.

El hecho de que el precipitado de BFSD-Sn(II), se disuelva en fluoruro u oxalato, se debe a la formación de complejos de estaño (II) con estos iones, de mayor estabilidad.

B) ENMASCARAMIENTO.

El efecto enmascarante de BFDS sobre las reacciones de precipitación de estaño (II), se resume en la Tabla VI; se observa que en presencia de BFDS, se inhibe la precipitación del hidróxido estannoso con hidróxido sódico, amónico y carbonato sódico.

Estos hechos confirman la existencia de un complejo Sn(II)-BFDS.

TABLA VI

ENMASCARAMIENTO DE ESTAÑO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	En exceso de reactivo se disuelve el precipitado, dando lugar a coloración rosa.	(*) BFDS-Sn(II)
NH <sub>4</sub> OH 2M	En exceso de reactivo por acción del calor, se disuelve con dificultad el precipitado, dando lugar a coloración rosa.	(*) BFDS-Sn(II)
SH <sub>2</sub>	Precipitado amarillo sucio, soluble en polisulfuro amónico.	↓SSn
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	En exceso de reactivo y por acción del calor se disuelve parcialmente el precipitado dando lugar a coloración rosa.	(*) BFDS-Sn(II)
Azul de metileno 0,1%	Reducción del reactivo a la forma incolora.	Sn <sup>4+</sup>
Cacotelina 0,25 %	Color rojo violeta.	Sn <sup>4+</sup>

NOTA - (\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, dada su poca sensibilidad espectrofotométrica por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

## ESTAÑO (IV)

### A) REACCION.

No da lugar a ninguna reacción aparente con BFDS, puesto que aparece un enturbiamiento originado por la hidrólisis del catión, que está exento de BFDS (reacción con hierro (II) negativa).

### B) ENMASCARAMIENTO.

De la misma manera se ha observado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de precipitación de estaño (IV), con hidróxido sódico, hidróxido amónico, carbonato sódico y ácido sulfhídrico.

Al parecer el estaño (IV) no forma complejos con BFDS o si los forma son muy poco estables.



## PLOMO (II)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido (pH 4,5) se obtiene un precipitado blanco coloidal, que contiene plomo y BFDS.

Sometido a la acción del calor (temperatura de ebullición) se disuelve, pero al enfriar reprecipita.

Sensibilidad:  $pD = 3,4$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.

Al tratar el precipitado con ácido clorhídrico o nítrico (pH 1) se disuelve. En esta solución se identifica el plomo por precipitación con ácido sulfhídrico o por formación de un complejo con ditizona, y, se comprueba la existencia de BFDS por el color rojo intenso que forma con ión ferroso.

En el estudio estequiométrico, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo:cación.

#### Propiedades del precipitado.

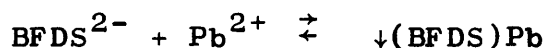
- a) Es insoluble en exceso de reactivo.
- b) Como otros precipitados de plomo, éste se disuelve en agua caliente, reprecipitando por enfriamiento.

- c) El precipitado no es soluble en ácido acético (2M) a temperatura ambiente, pero si a ebullición reprecipitando por enfriamiento. Es soluble en ácidos minerales fuertes, nítrico (2M) o clorhídrico (2M) a temperatura ambiente.
- d) Es soluble en exceso de ión cloruro.
- e) Es soluble en álcalis fuertes ( $\text{pH} > 12$ ).
- f) Es soluble en acetato amónico amoniacal.

### Interpretación.

#### a) Especie que origina el precipitado.

Como la reacción parece ser que tiene lugar en la relación molar 1:1, reactivo:cación, el posible mecanismo de reacción podría ser:



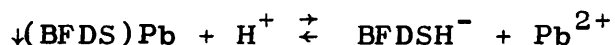
#### b) Solubilidad en caliente.

La disolución del precipitado por acción del calor, se explica por el desplazamiento del equilibrio:



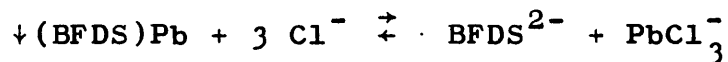
#### c) Solubilidad en medio ácido fuerte.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión":



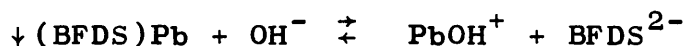
d) Solubilidad en exceso de ión cloruro.

La causa es debida probablemente a la formación del complejo  $\text{PbCl}_3^-$  :



e) Solubilidad en álcalis fuertes.

En medio alcalino, el precipitado se disuelve por formación de especies básicas de plomo, solubles:



B) ENMASCARAMIENTO.

La acción enmascarante sobre los reactivos generales de precipitación de plomo (II), se resumen en la Tabla VII. Se observa que en presencia de BFDS, se inhibe la precipitación de hidróxido, carbonato, ioduro, cianuro y cloruro de plomo (II).

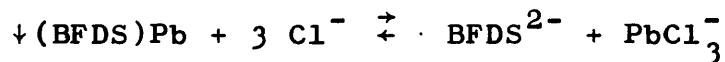
En cambio no interfiere en la precipitación de cromato, sulfuro, sulfato y dióxido de plomo por ser éstos insolubles en BFDS.

C) CONCLUSION.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede admitir que el plomo (II) forma con BFDS un monoquelato insoluble, inestable a los reactivos generales de plomo (II).

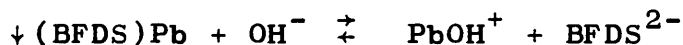
d) Solubilidad en exceso de ión cloruro.

La causa es debida probablemente a la formación del complejo  $\text{PbCl}_3^-$  :



e) Solubilidad en álcalis fuertes.

En medio alcalino, el precipitado se disuelve por formación de especies básicas de plomo, solubles:



B) ENMASCARAMIENTO.

La acción enmascarante sobre los reactivos generales de precipitación de plomo (II), se resumen en la Tabla VII. Se observa que en presencia de BFDS, se inhibe la precipitación de hidróxido, carbonato, ioduro, cianuro y cloruro de plomo (II).

En cambio no interfiere en la precipitación de cromato, sulfuro, sulfato y dióxido de plomo por ser éstos insolubles en BFDS.

C) CONCLUSION.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede admitir que el plomo (II) forma con BFDS un monoquelato insoluble, inestable a los reactivos generales de plomo (II).

TABLA VII

ENMASCARAMIENTO DE PLOMO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Se disuelve el precipitado.	$PbOH^+$
$NH_4OH$ 2M	No se observa reacción.	-
$SH_2$	Precipitado negro a cualquier pH	$\downarrow SPb$
$CO_3Na_2$ 0,5M	No se observa reacción.	-
$CrO_4K_2$ 0,5M	Precipitado amarillo. La reacción es lenta, por acción del calor se favorece la precipitación.	$\downarrow CrO_4Pb$
$SO_4H_2$ 2M	Precipitado blanco, soluble en solución amoniacal de acetato amónico.	$\downarrow SO_4Pb$
IK 2M	Se disuelve el precipitado.	$PbI_3^-$
CNK 2M	No se observa reacción.	-
ClH 2M	Se disuelve el precipitado.	$PbCl_3^-$
$H_2O_2$ 3 %	Precipitado pardo.	$\downarrow PbO_2$
Ditizona o Difetil-carbazona 0,05 %	A pH neutro o ligeramente alcalino, se origina un complejo de color rojo	Ditizona-Pb(II)

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

GRUPO Va DEL SISTEMA PERIODICO

GRUPO V a : P, As, Sb, Bi.

Caracteres Generales.

Los niveles de valencia poseen una estructura análoga a la del nitrógeno, sin embargo, salvo en lo que respecta a la existencia de compuestos con similar estequiometría, tales como  $\text{NH}_3$  y  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NCl}_3$  y  $\text{BiCl}_3$ , etc., estos elementos presentan características bastante diferentes a las del nitrógeno.

El comportamiento químico de los elementos varía considerablemente dentro del grupo. En muchos casos esta variación es claramente regular, pero existen muchos casos en los cuales tanto las propiedades químicas como las características de los elementos no varían en forma continua, como sucede, por ejemplo, con las propiedades oxidantes de los pentóxidos. La química del fósforo al igual que la del nitrógeno, es esencialmente covalente. En cambio, el As, Sb y Bi presentan una tendencia definida a formar cationes, que se acentúa a medida que aumenta el peso atómico. Todos los elementos del grupo pueden completar eventualmente la configuración de los gases nobles más próximos, pero este proceso involucra en todos los casos una energía muy elevada, lo que hace que en la práctica existan muy pocos compuestos significativamente

iónicos, como el  $\text{Na}_3\text{P}$ . Por otro lado, la pérdida de electrones es también un proceso enérgicamente desfavorable, como lo sugiere los valores de los potenciales de ionización. Los iones trivalentes de Sb y Bi presentan un claro comportamiento catónico.

Entre las relaciones más importantes se encuentra la que presentan los óxidos que varían, de netamente ácidos, como en el caso del P, a básicos, como el Bi y los haluros, que varían de covalentes en el P a marcadamente iónicos en el Bi.

Los compuestos pentacoordinados presentan diferentes estereoquímicas en función del estado de valencia formal del elemento, los compuestos pentavalentes poseen una estructura de bipirámide trigonal. En las especies trivalentes existen seis pares de electrones y presentan una estructura  $\psi$  octaédrica, en la que un par de electrones se encuentra ocupando uno de los vértices del octaedro.



## ARSENICO (III y V)

### A) REACCION.

No dan lugar a ninguna reacción aparente con BFDS.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Del mismo modo se ha observado que BFDS no enmascara las reacciones de precipitación del arsénico (III) y arsénico (V) con los reactivos generales de estos iones.

Con nitrato de plata, los precipitados de arseniato y arsenito de plata son menos abundantes en presencia de BFDS, por formación del quelato amarillo  $\text{Ag(I)-BFDS}$ , (ver pág.

Con mixtura magnésiana, el precipitado de arseniato amónico magnésico, es más abundante en presencia de BFDS debido a la formación de la especie insoluble  $\text{Mg(II)-BFDS}$ , (ver pág.

Al parecer el arsénico (III) y arsénico (V) no forman complejos con BFDS o si los forman, son muy poco estables.

## BISMUTO (III)

### A) REACCION.

Desde pH 1 hasta pH 9, el bismuto (III) reacciona con BFDS para formar un precipitado blanco que contiene bismuto y BFDS.

Sensibilidad:  $pD = 4,0$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.

Disolviendo el precipitado en ácido clorhídrico 2 M, puede identificarse en la disolución bismuto (III) con ácido sulfhídrico y BFDS con hierro (II).

En el estudio realizado para calcular su estequiometría, se llegó a la relación molar 3:2 de reactivo:cación.

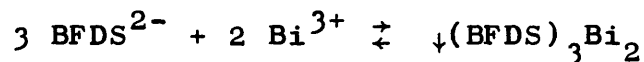
#### Propiedades del precipitado.

- a) El precipitado es soluble en ácidos minerales (pH=1) y en ácido acético (2M).
- b) Es soluble en amoníaco, por precipitación de sales básicas de bismuto (III).
- c) Se disuelve en hidróxido sódico por formación del hidróxido de bismuto.

### Interpretación.

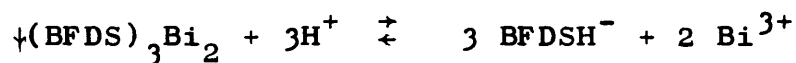
#### a) Especie que origina el precipitado.

Como la reacción parece que tiene lugar en la relación molar 3:2, reactivo:cación, se puede escribir:



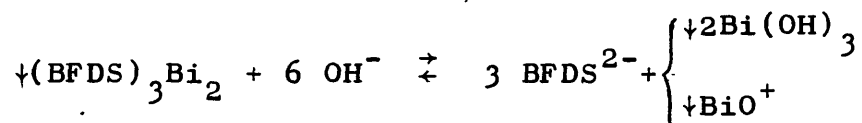
#### b) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión":



#### c) Solubilidad del precipitado en medio alcalino (pH=12).

La solubilidad del precipitado en álcalis fuertes, se debe a la precipitación del hidróxido de bismuto (III) o de las sales básicas:



### Estabilidad del precipitado.

La especie insoluble es relativamente estable evolucionando hacia la formación de un precipitado de sales básicas de bismuto, cuya solubilidad es menor en medios de débil acidez.

B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados se exponen en la Tabla VIII; en ella puede observarse que BFDS no enmascara las reacciones generales de bismuto (III), excepto la que tiene lugar con ioduro-cinconina cuya acción se ve retardada.

TABLA VIII

ENMASCARAMIENTO DEL BISMUTO (III)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Precipitado blanco.	$\downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$
$\text{NH}_4\text{OH}$ 2M	Precipitado blanco.	$\downarrow$ Sales básicas de composición variable.
$\text{SH}_2$	Precipitado pardo en medio ácido.	$\downarrow \text{S}_3\text{Bi}_2$
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ 0,5M	Precipitado blanco.	$\downarrow$ Carbonatos básicos de composición variable.
$\text{CrO}_4\text{K}_2$ 0,5M	Precipitado amarillo.	$\downarrow \text{CrO}_4(\text{BiO})_2$
CNK 2M	Precipitado blanco.	$\downarrow \text{Bi}(\text{CN})_3 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$
$\text{Sn}(\text{OH})_3^-$	Precipitado negro.	$\downarrow \text{Bi}^0$
Ioduro-cinconina 1 %	Precipitado rojo naranja. La reacción de formación es lenta.	$\text{I}_3\text{Bi} \cdot \text{B} \cdot \text{IH}$ B:cinconina

GRUPO VIa DEL SISTEMA PERIODICO

GRUPO VI a : S, Se, Te, Po.

Caracteres Generales.

Las estructuras electrónicas de los elementos del grupo VI se aproximan a las configuraciones que corresponden al gas inerte que les sigue, en consecuencia sus propiedades químicas son puramente no metálicas, con excepción de las del polonio, y en menor medida, las del telurio. Prácticamente todos sus compuestos son covalentes y, como ocurre en el caso de otros elementos no metálicos, el concepto de estado de oxidación posee un significado puramente formal.

En el grupo de elementos que va del S al Po, a medida que aumenta el tamaño decrece la electronegatividad; el carácter metálico de los elementos aumenta y la tendencia de los elementos a formar complejos aniónicos también aumenta.

El decrecimiento de la electronegatividad de los elementos del S al Po debilita el carácter iónico de aquellos de sus compuestos que formalmente son análogos a los del oxígeno y altera la estabilidad relativa de varios tipos de enlaces.

El número de coordinación no está limitado a un valor máximo de cuatro ni la valencia está limitada a dos, como en el caso del oxígeno, porque en los restantes elementos del grupo hay orbitales d disponibles para ser usados en la formación de enlaces. El azufre forma varios compuestos hexacoordinados, al igual que el telurio que posee número de coordinación seis.

El azufre tiene tendencia hacia la formación de cadenas. A pesar de que el Se y el Te no tienen en forma alguna la misma tendencia, forman, sin embargo, anillos.

Además de la capacidad de los elementos que forman el grupo del S al Po para hibridizar los orbitales d con los s y p para formar más de cuatro enlaces con otros átomos, el selenio, y muy particularmente el azufre, parecen emplear muy frecuentemente orbitales d $\pi$  para formar enlaces múltiples.



## SELENIO (IV)

### A) REACCION.

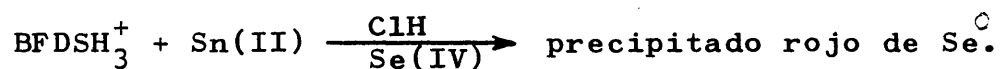
Aparentemente no se observa reacción con BFDS a pH = 1,5. La solución que es incolora, no se altera por acción del calor (temperatura de ebullición), permanece inalterable a pH más ácidos y en medio alcalino (pH = 13).

### B) ENMASCARAMIENTO.

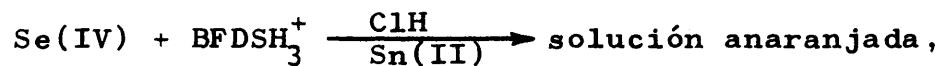
Como la mayoría de las reacciones generales de selenio (IV) se fundan en la reducción al estado elemental, se ha efectuado la reducción con distintos agentes.

Se observa que BFDS inhibe la reducción con cinc metálico, dando lugar a una solución amarilla anaranjada; es posible que el enmascaramiento sea debido a la formación de quelatos de Zn(II)-BFDS, (véase pág.

También dificulta BFDS la reducción de selenio (IV) con cloruro estannoso, dependiendo del orden de adición de los reactivos. La reducción se lleva a cabo en el orden.



y se inhibe en el siguiente orden:



posiblemente debida al quelato  $[\text{SeCl}_4\text{BFDS}]^{2-}$ , en el que en el complejo clorado de selenio (IV),  $\text{SeCl}_6^{2-}$  se han sustituido dos iones cloruro por una molécula de reactivo.

La presencia de BFDS, no interfiere en la reducción de selenio (IV) con bisulfito sódico, ioduro potásico, ácido sulfhídrico e hidroxilamina.

#### C) INTERPRETACION.

De acuerdo con los resultados experimentales, se puede admitir la existencia de un quelato de  $\text{Se(IV)}-\text{BFDS}$  muy poco estable a la acción de agentes reductores de selenio (IV).

## TELURO (IV)

### A) REACCION.

No se observa reacción aparente alguna entre teluro (IV) y BFDS a ningún pH.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Del mismo modo se ha observado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de reducción de teluro (IV) a su estado elemental con ácido sulfhídrico, cloruro estannoso, bisulfito sódico e hidroxilamina.

Al parecer el teluro (IV) no forma complejos con BFDS.

**PRIMERA SERIE DE TRANSICION**

## ELEMENTOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION.

### Caracteres Generales.

En la primera serie de transición los orbitales d se estabilizan con respecto a los s cuando los átomos están cargados por lo que predominan los estados de oxidación II o mayores que II en compuestos iónicos de complejos con ligandos que no forman uniones  $\Pi$ . Debido a su estructura electrónica, el segundo potencial de ionización del Cu es más elevado que el de los restantes elementos por lo que en el caso de este elemento, el estado monovalente resulta importante. Los elevados valores de los terceros potenciales de ionización señalan también por qué resulta difícil obtener para Ni y Cu estados de oxidación mayores que II. A pesar de que los potenciales de ionización proporcionan cierta guía con respecto a las estabildades relativas de los estados de oxidación, se trata de un problema muy complicado, que no se presta a generalizaciones fáciles. Son numerosos los factores que intervienen, entre los cuales citaremos: radios iónicos y estructura electrónica de los iones metálicos, naturaleza de los aniones o ligandos, estereoquímica del ión complejo o red cristalina, naturaleza de los solventes u otros medios.

A pesar de la complejidad del problema es posible señalar algunas características comunes:

- Desde el Ti al Mn, la valencia más elevada que se encuentra y que aparece solo en oxocompuestos y fluoruros o cloruros, corresponde al número total de electrones d y s del átomo. La estabilidad del estado más alto decrece del Ti (IV) al Mn (VII). Después del Mn, es decir, para Fe, Co y Ni, los estados de oxidación más elevados son difíciles de obtener.
- En los oxoaniones característicos correspondientes a estados de valencia de IV a VII, el átomo metálico está rodeado en forma tetraédrica por átomos de oxígeno, mientras que en los óxidos de valencias hasta IV los átomos poseen generalmente hibridación tetraédrica.
- Los óxidos de un elemento dado son más ácidos a medida que aumenta el estado de oxidación y los halogenuros son más covalentes y susceptibles de sufrir hidrólisis.
- En los estados de oxidación II y III, los complejos en solución acuosa o al estado cristalino, poseen generalmente coordinación cuatro o seis y los elementos de la primera serie son muy semejantes en cuanto a su estequiometría y propiedades químicas.
- Con excepción del Cu (I) los estados de oxidación inferiores a II se encuentran sólo con ligandos  $\pi$ -ácidos.

## TITANIO (IV)

### A) REACCION.

Al adicionar BFDS sobre la disolución ácida del catión, se origina un precipitado blanco gelatinoso de hidróxido de titanio (IV), como consecuencia del aumento de la alcalinidad de la disolución por dilución y por acción del propio reactivo.

*Se comprobó la presencia de titanio en el precipitado disuelto en ácido sulfúrico 1M, por la reacción con agua oxigenada o ácido cromotrópico, y, la ausencia de BFDS por su reacción con hierro (II).*

### B) ENMASCARAMIENTO.

Se ha observado que BFDS no enmascara las reacciones generales de titanio (IV), ni disuelve los precipitados de hidróxido, ácido metatitánico y ferrocianuro.

Parece ser que no tiene lugar ninguna reacción directa de titanio (IV) con BFDS.

## VANADIO (IV)

El vanadio (IV) tiene una configuración electrónica  $d^1$ , y es el estado de valencia más estable en solución, bajo condiciones normales. Las especies iónicas predominantes en una disolución son  $VO^{2+}$  (azul) y  $V_2O_5H^-$  (pardo), dependiendo la existencia de una y otra del pH.

En soluciones fuertemente alcalinas el  $V_2O_5H^-$  es fácilmente oxidado a vanadio (V) incluso por el oxígeno atmosférico (26), pasando por un estado intermedio, polímero de fórmula  $(V_{10}O_{28}H_4)^{4-}$ , de color violeta oscuro, que parece contener V(IV) y V(V) (27).

Los compuestos de oxovanadio (IV) pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos (28 y 29), dependiendo de la naturaleza de los ligandos.

### A) REACCION.

En medio ácido (pH=3) BFDS reacciona con vanadio(IV) dando lugar a una coloración amarilla-naranja; esta disolución es estable al calor (temperatura de ebullición) y al tiempo (4 horas).

Sensibilidad: pD = 4,2

Influencia que ejerce la variación del pH.

Al ir alcalinizando progresivamente la disolución amarilla anaranjada de V(IV)-BFDS, se aprecian las



siguientes transformaciones:

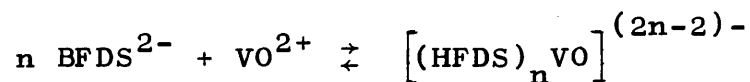
- a) A pH de 6,5 a 8, el color de la disolución se hace más anaranjado.
- b) A pH superiores la disolución adquiere color rosa-anaranjado.
- c) En medio amoniacal (pH=9) la disolución torna a violeta que por ebullición o bien en reposo vira a amarilla-anaranjada.

Observación: Se ha comprobado que el vanadio (IV) reduce en medio ácido y en presencia de BFDS, el catión férrico a ferroso, hecho que queda confirmado por la formación del complejo rojo de  $\text{Fe(II)} + \text{BFDS}$ . (Exaltación del poder reductor del V(IV) por formación de un complejo muy estable con la forma reducida del hierro).

#### Interpretación.

El vanadio (IV) debería estar precipitado como  $\text{VO(OH)}_2$  a pH comprendidos entre 3,3 y 8,6; al no aparecer este precipitado, hay que admitir la existencia de un complejo V(IV)-BFDS.

La reacción probable es:



## B) ESPECTROS DE ABSORCION.

Con el fin de establecer los espectros de absorción correspondientes al posible complejo de V(IV)-BFDS en función del pH, en la región comprendida entre 200 y 700 nm, se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

De los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de V(IV) (Fig. 10 a, en la que se muestran los más representativos), parece deducirse que presentan diferencias en cuanto a la forma del espectro, a la posición de los máximos de absorción y a la magnitud de sus absorbancias.

Como puede observarse a  $\text{pH} < 5$ , aparece un máximo a 248 nm y una banda débil próxima a 320 nm. A partir de 340 nm, el posible complejo, responsable de estas bandas, se hace hipocrómico respecto al reactivo.

A  $\text{pH} > 5$ , el máximo correspondiente a 248 nm desaparece y en su lugar se obtiene un mínimo; así mismo la banda próxima a 320 nm se intensifica con máximo de absorción a 325 nm y otro menos intenso a 310 nm. Ambos máximos se hacen más netos a  $\text{pH} > 5,5$  (zona de desaparición total del "zwitterión").

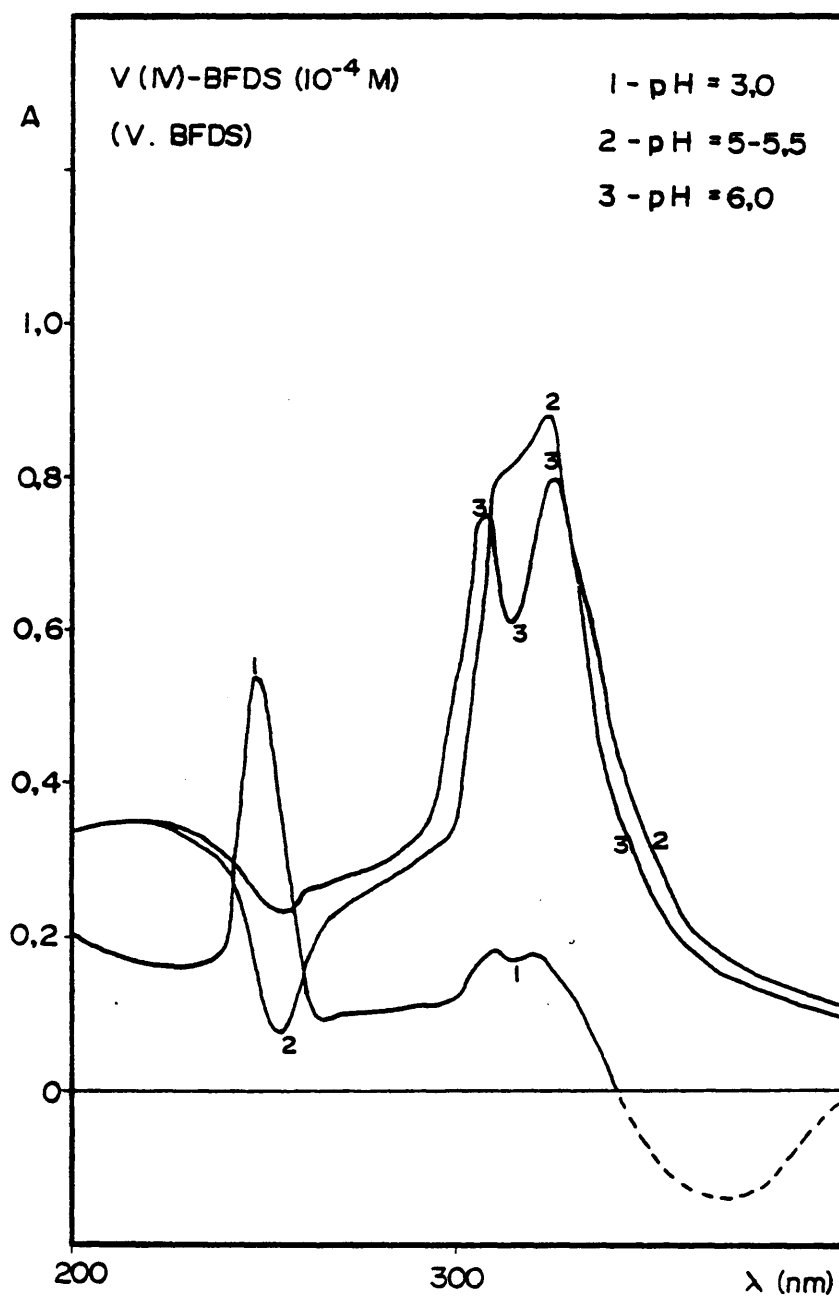


Fig. 10 a

En la región visible, no se observan bandas de absorción, debido a que el posible complejo es amarillo anaranjado pálido.

### C) INFLUENCIA DEL pH.

Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación del pH sobre el complejo V(IV)-BFDS a  $\lambda = 248$  y 325 nm (Fig. 10 b)

En la gráfica obtenida a 248 nm se observa que el máximo valor de absorción se obtiene a pH 3,0 a partir del cual disminuye progresivamente hasta pH 9 en que permanece constante.

A  $\lambda = 325$  nm, la absorbancia máxima corresponde a pH 5-5,5; para valores superiores de pH, la absorbancia decrece bruscamente hasta pH 9 en que se estabiliza.

A partir de pH 7, el color amarillo anaranjado del posible complejo, adquiere tonalidades desde color salmón a violeta, debido sin duda a la inestabilidad que presenta el V(IV) en este medio.

### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, éste se encuentra en solución a pH 3,0 bajo la espe-

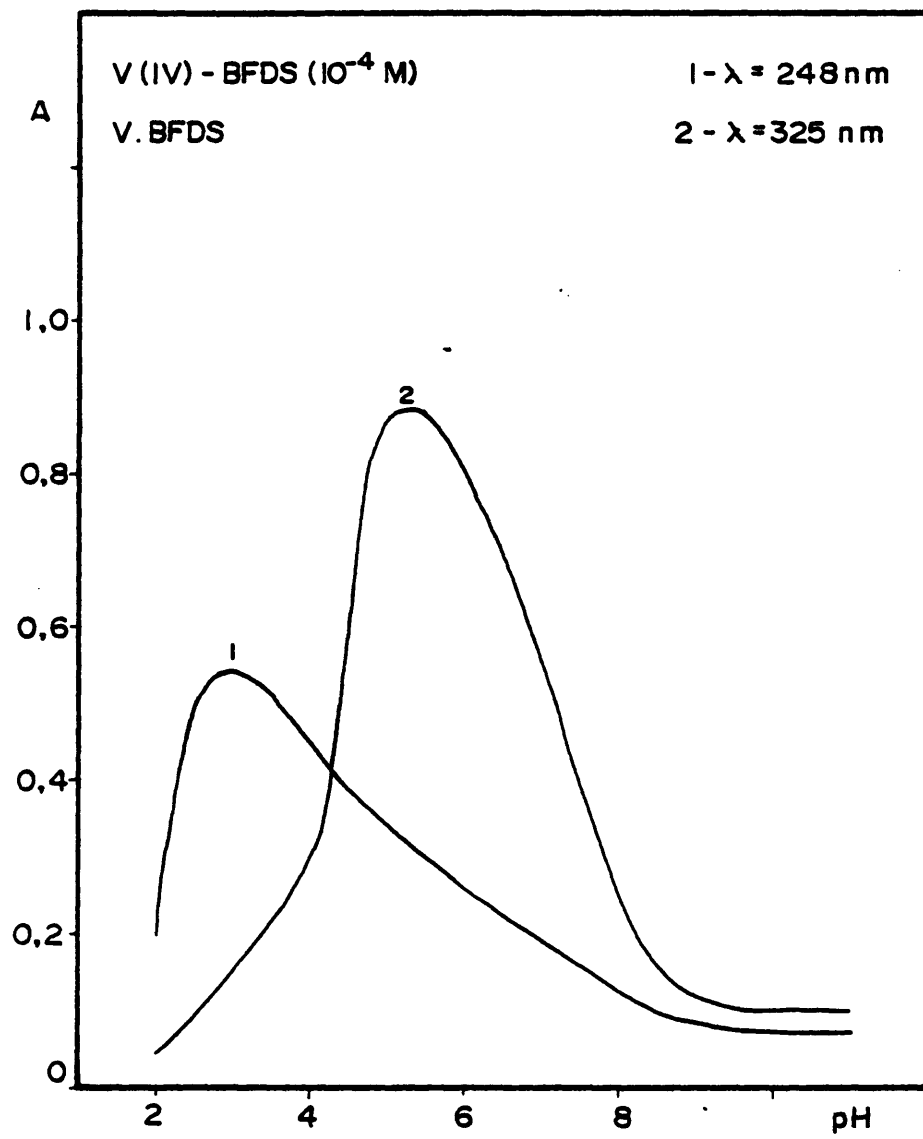
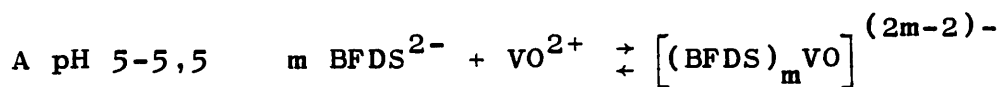
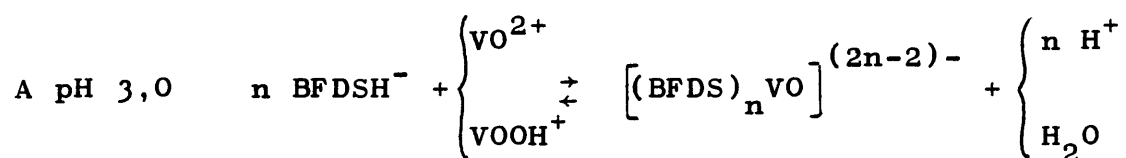


Fig. 10 b

cie iónica BFDSH<sup>-</sup>; a pH > 5 la especie que predomina es BFDS<sup>2-</sup>

El V(IV) existe en solución a pH 3,0 como VO<sup>2+</sup> y VOOH<sup>+</sup>; a valores superiores de pH 5, la concentración de VO<sup>2+</sup> disminuye y empieza a estar en equilibrio con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sup>-</sup>, por lo que a partir de pH 6, disminuye bruscamente la absorbancia.

Las reacciones que tienen lugar entre las dos especies deben ser:



### Conclusiones.

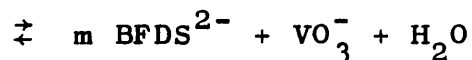
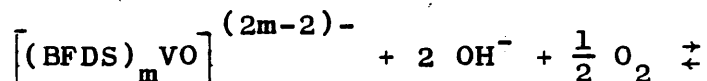
A través de todo lo anteriormente expuesto, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Formación de un complejo a pH 3,0 con el máximo valor de absorbancia a 248 nm; la especie del reactivo que interviene en la formación del mismo es BFDSH<sup>-</sup>.

A pH 5-5,5 la especie predominante del reactivo es BFDS<sup>2-</sup>; el posible complejo a este pH presenta máxi-

mos de absorción a  $\lambda = 325 \text{ nm}$ .

A  $\text{pH} > 9$ , el complejo se descompone por oxidación del  $\text{V(IV)}$  a  $\text{V(V)}$ .



#### D) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 248 y 325 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,0 y pH 5,5 respectivamente.

El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta y ha sido necesario, como ya se ha indicado, efectuar las medidas frente al reactivo.

##### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  en 50 ml y variando la concentración de vanadio (IV).

Los resultados obtenidos se muestran en las Figs.

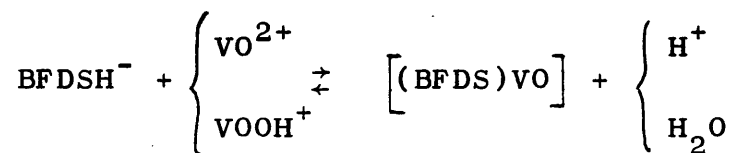
11 a y b.

En la gráfica correspondiente a pH 3,0 y  $\lambda = 248$  nm se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar M/L = 1/1. El primer tramo recto se corresponde con la formación progresiva de complejo; el segundo con el exceso de vanadio (IV).

A pH 5,5 y  $\lambda = 325$  nm se obtienen también dos rectas que se cortan en la relación molar M/L = 1/2; la pendiente de la primera recta se corresponde con la formación progresiva del bisquelato.

#### Interpretación de los resultados.

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que a pH 3,0 se forma un complejo de estequiometría M/L = 1/1, formado mediante la reacción:



La pendiente del primer tramo de la curva corresponde a la formación creciente del complejo, toma un valor dado por la absortividad molar,  $\epsilon$ , de  $5750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , la segunda recta de menor pen-



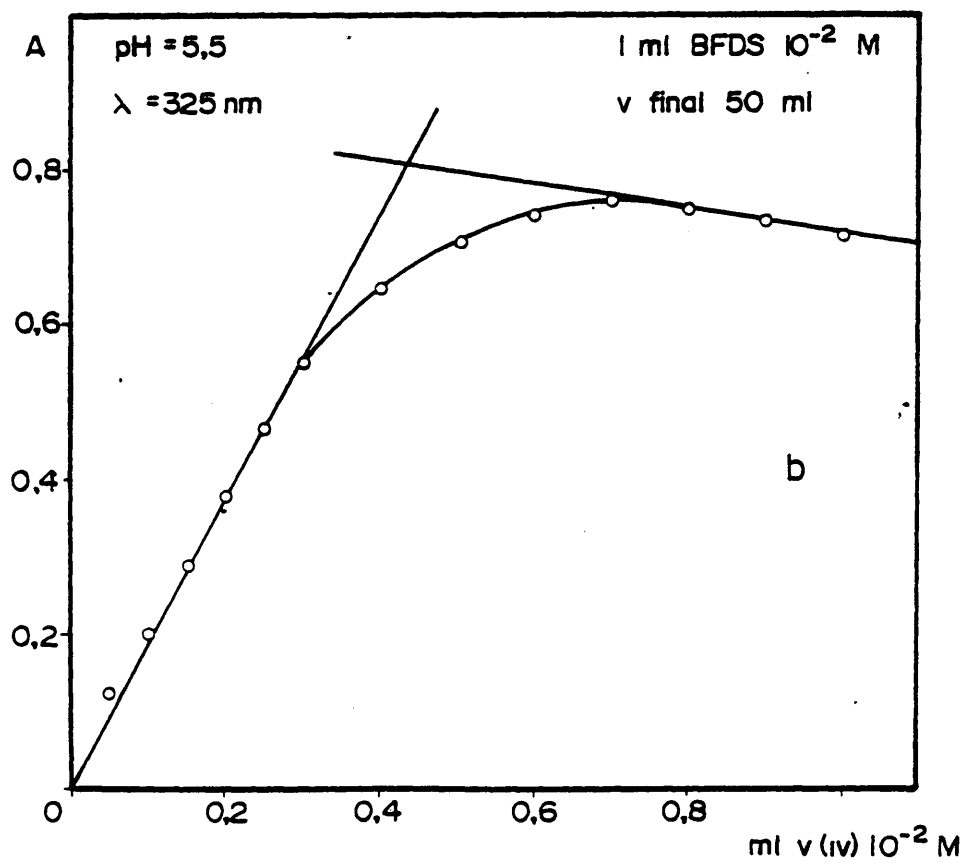
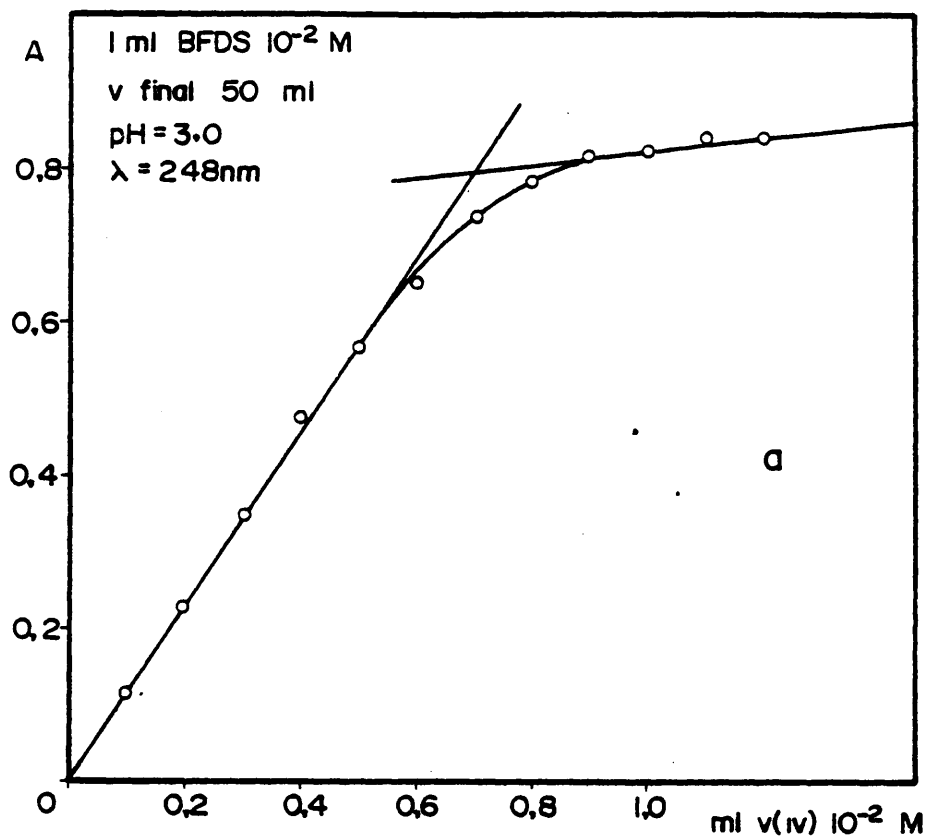


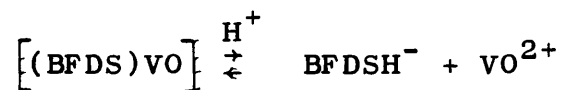
Fig. II

diente ( $\epsilon = 350 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$ ) corresponde al exceso de V(IV).

La absorbancia en el punto de corte de las dos rectas tiene un valor  $A_1$  de 0,80 perteneciente al complejo si no estuviera disociado. Al complejo disociado, le corresponde una absorbancia  $A_2 = 0,74$  luego el grado de disociación,  $\alpha$ , tendrá un valor a temperatura ambiente de 20 °C:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,06}{0,80} \times 100 = 8,1 \%$$

La reacción en el equilibrio, del complejo en disolución, viene dada por



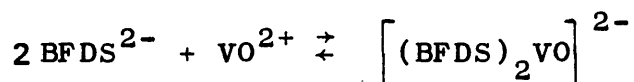
La concentración del complejo antes de la disociación  $C_0$ , es  $0,7 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ .

La concentración del complejo, después de disociarse, será  $C_0(1-\alpha)$ . Luego la constante aparente de disociación tendrá un valor:

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(0,7 \times 10^{-2} \times 1/50) 0,08^2}{1-0,08} = 9,7 \times 10^{-7}$$

$$\text{pK} = 6$$

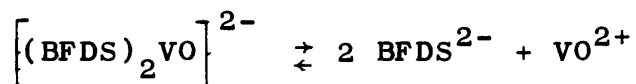
A pH 5,5 y  $\lambda = 325$  nm, se obtiene un complejo de estequiometría M/L = 1/2, la reacción de formación podría ser:



La pendiente de la primera recta toma un valor dado por la absorptividad molar  $\epsilon' = 9166 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor del grado de disociación  $\alpha'$ , a 20 °C será:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,81 - 0,67}{0,81} \times 100 = 17,3 \%$$

La reacción de disociación del bisquelato será:



y su constante global aparente de disociación será:

$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,44 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,17^3}{1 - 0,17} = 1,79 \times 10^{-10}$$

$$\text{pK}' = 9,7$$

#### E) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 1,0 ml de vanadio (IV)  $10^{-2}$  M.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones de vanadio (IV) comprendidas entre 1 y 5,1 ppm a pH 3,0 y  $\lambda = 248$  nm y de 1 a 3,1 ppm a pH 5,5 y  $\lambda = 325$  nm.

#### F) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forma un único complejo de estequiometría M/L = 1/1 cuya absorbentividad molar es  $\epsilon = 5750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a pH 3,0 y temperatura ambiente de 20 °C un 8,1 %, su constante aparente de disociación tiene un valor en esas condiciones dado por su  $\text{pK} = 6$ .
- A pH 5,5 se forma también un sólo complejo de estequiometría M/L = 1/2, su absorbentividad molar es  $\epsilon' = 9166 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El grado de disociación del bisquelato a 20 °C es de 17,3 % y el valor de la constante global aparente de disociación es  $\text{pK}' = 9,7$ .
- La ley de Lambert-Beer, se cumple a pH 3,0 entre 1 y 5,1 ppm, y a pH 5,5 entre 1 y 3,1 ppm, cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

## VANADIO (V)

El vanadio (V) en medio ácido se encuentra bajo las especies iónicas  $VO_2^+$  (amarillo) y  $V_2O_7H_3^-$  (naranja), predominando la existencia de una u otra de acuerdo con el pH de la disolución.

En medio alcalino, la acidez del vanadio (V) no permite la existencia de cationes y se encuentra bajo las especies aniónicas incoloras  $VO_4H_2^-$ ,  $VO_4H^{2-}$  y  $VO_4^{3-}$ .

### A) REACCION.

En medio ácido (pH=2), BFDS reacciona con vanadio(V) originando una coloración amarilla, más anaranjada que la que tiene el catión en disolución, estable al calor y al tiempo (4 horas).

Sensibilidad: pD = 4,3

Influencia que ejerce la variación del pH.

Al ir adicionando hidróxido sódico 0,1 M a la disolución amarilla de V(V)-BFDS se aprecian las siguientes transformaciones de color:

- a) A  $\text{pH} = 3-4,5$  y por acción del calor (sin llegar a hervir) la disolución adquiere color anaranjado.
- b) A  $\text{pH} \geq 7$  se decolora la disolución y por ebullición, queda incolora.

#### B) ENMASCARAMIENTO.

Experimentalmente se ha observado que BFDS no enmascara las reacciones de vanadio (V) en medio ácido, así como las correspondientes en medio alcalino.

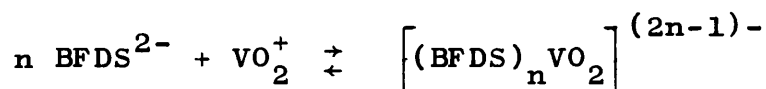
Unicamente resultan enmascaradas las reacciones de precipitación del ión  $\text{VO}_4^{3-}$ , con nitrato de plata, en la que la coloración amarilla inicial se acentúa probablemente debido a la formación del complejo  $\text{Ag(I)}\text{-BFDS}$  (véase pág. ) y, la que tiene lugar con cloruro bórico, en la que se origina un precipitado blanco más abundante y de distinto aspecto al vanadato de bario debido a la especie insoluble  $\text{Ba(II)}\text{-BFDS}$  (véase pág.

Con ácido sulfhídrico la disolución adquiere coloración amarilla-verdosa en medio ácido, seguramente debido a la reducción de  $\text{VO}_2^+$  a  $\text{V}^{3+}$  ó  $\text{VOH}^{2+}$ .

### Interpretación.

El complejo que forma el vanadio (V) con BFDS es inestable frente a los reactivos generales del vanadio (V).

La posible reacción será:



### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y vanadio (V) era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Los espectros se han obtenido frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de vanadio (V); los más representativos se muestran en la figura 12 a, en la que se observan variaciones en cuanto a la forma del espectro y a la posición de los máximos de absorción.

En medio ácido, pH 3,0 se obtiene un máximo a 248 nm y una banda débil de 300 a 325 nm; a partir de 325 nm el posible complejo responsable de estas bandas absorbe menos que el propio reactivo.

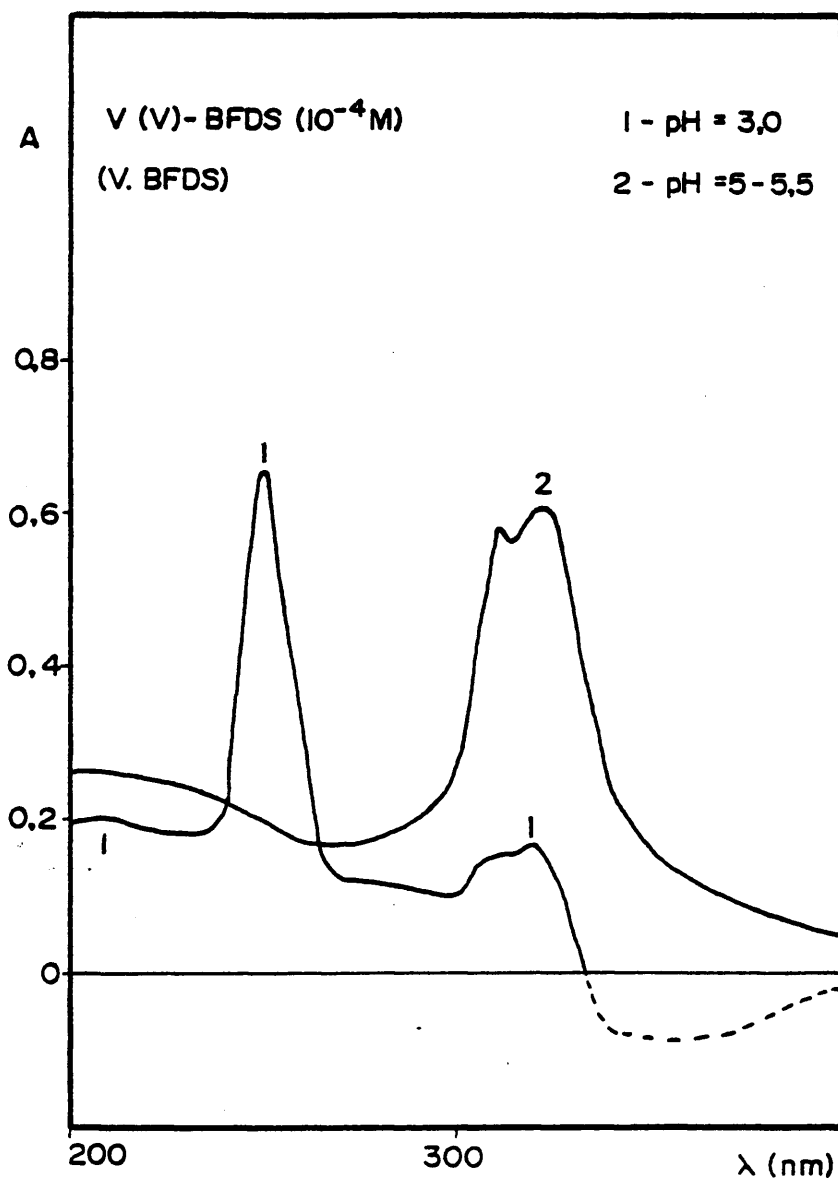


Fig. 12 a



A pH 5-5,5 el máximo correspondiente a 248 nm desaparece, a la par que la banda de 300 - 325 nm se intensifica.

El color del posible complejo formado es amarillo pálido, por lo que no se observan bandas de absorción en la región visible.

Los espectros son semejantes a los obtenidos con V(V), pero la banda de 248 nm es más intensa en este caso, V(V), mientras que la de 300 - 325 nm presenta mayores absorbancias para el estado de oxidación inferior.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El efecto que la variación de pH tiene sobre las absorbancias producidas a 248 y 325 nm, se muestran en la Fig. 12 b.

En la gráfica a  $\lambda = 248$  nm se obtiene el máximo valor de absorción a pH 3,0; a valores superiores de pH la absorbancia decrece bruscamente hasta pH 5 a partir del cual disminuye de forma más moderada hasta pH 7.

En la gráfica correspondiente a  $\lambda = 325$  nm, el máximo valor de la absorbancia se obtiene a pH 5-5,5; a partir del cual disminuye bruscamente hasta pH 7.

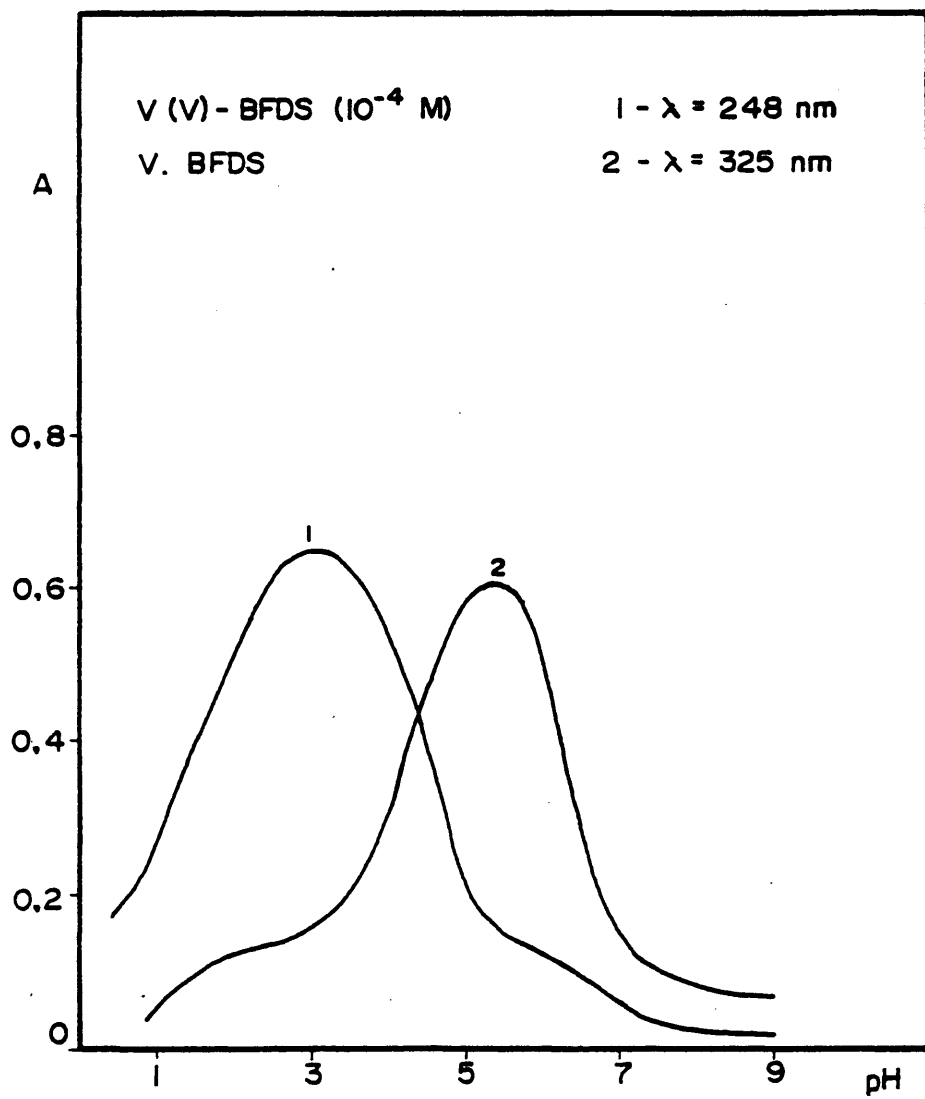


Fig. 12 b

### Interpretación de los resultados.

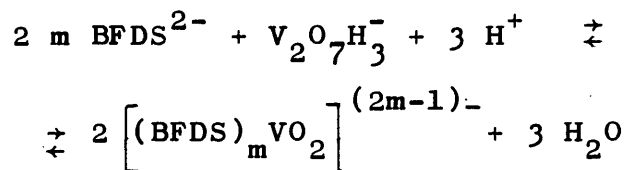
Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, éste se encuentra en solución a pH 3,0 bajo la especie iónica BFDSH<sup>-</sup> y el vanadio (V) como VO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

La reacción que posiblemente tiene lugar entre las dos especies es:



A pH 5-5,5, la especie del reactivo que predomina es BFDS<sup>2-</sup> y el vanadio (V) a este pH se encuentra como V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>3</sub><sup>-</sup>.

La reacción de formación debe ser:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se llega a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forma un complejo con máximos de absorción a 248 nm, la especie del reactivo que interviene para su formación es BFDSH<sup>-</sup>.

- A pH 5-5,5 la especie predominante del reactivo es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el posible complejo a estos pH presenta máximos de absorción a  $\lambda = 325 \text{ nm}$ .

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a las longitudes de onda de 248 y 325 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,0 y pH 5,5 respectivamente.

El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar. No ha sido posible aplicar el método de las variaciones continuas debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región U.V.

##### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  en 50 ml y variando la concentración de vanadio (V). Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 13 a y b.

A pH 3,0 y 248 nm se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar  $\text{M/L} = 1/1$ .

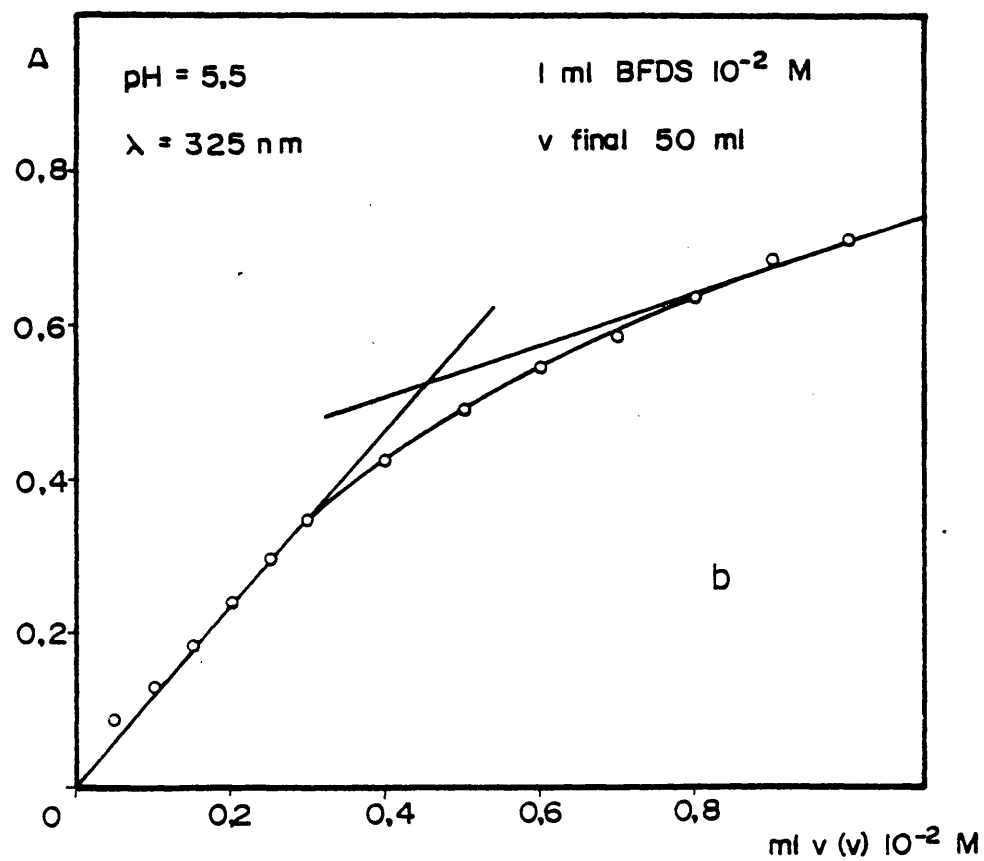
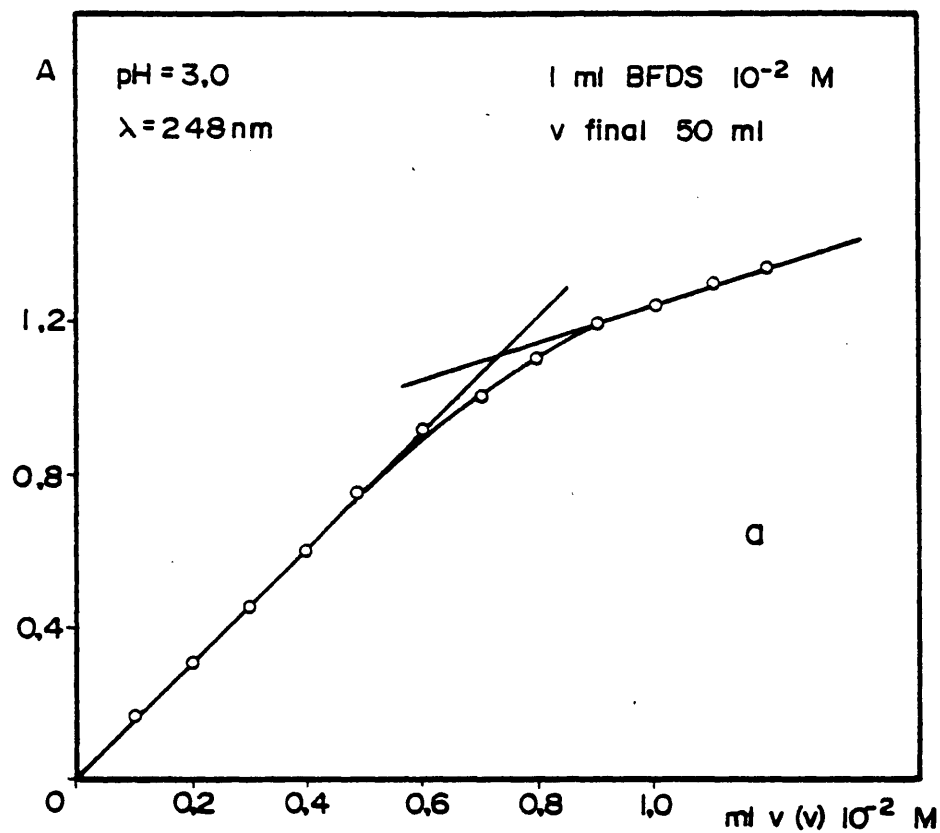
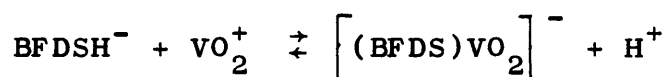


Fig. 13

En la gráfica obtenida a pH 5,5 y  $\lambda = 325$  nm, se observan también dos rectas que se cortan en la relación molar M/L = 1/2.

### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos, mostrados en la Fig. 13 a, a pH 3,0 y  $\lambda = 248$  nm dan prueba inequívoca de la formación de un único complejo de composición M/L = 1/1 formado mediante la reacción:



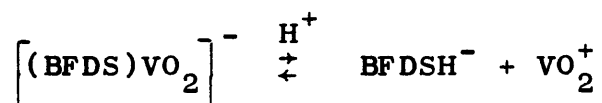
La pendiente del primer tramo recto, correspondiente a la formación creciente del monoquelato, tiene un valor, dado por la absorptividad molar  $\epsilon = 7500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; la segunda recta de pendiente más suave ( $\epsilon = 2553 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) corresponde al exceso de V(V).

El valor de la constante aparente de disociación, se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 1,1$  que corresponde al complejo sin disociar. Disociado, tiene una absorbancia  $A_2 = 1,03$ ; el grado de disociación,  $\alpha$ , a temperatura ambiente del orden de 20 °C será:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,07}{1,1} \times 100 = 6,3 \%$$

El complejo formado en solución acuosa, estará en equilibrio con sus iones según la reacción:



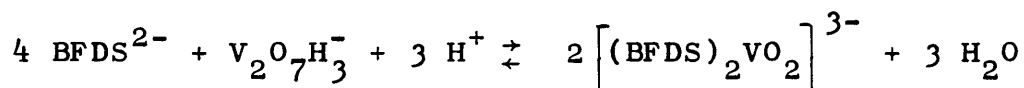
La concentración del complejo, si no estuviera disociado, tendría un valor  $C_0 = 7,3 \times 10^{-3} \times 1/50 \text{ M}$ . La concentración de complejo que queda después de la disociación será:  $C_0(1-\alpha)$ .

Luego el valor de la constante aparente de disociación será:

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{(7,3 \times 10^{-3} \times 1/50) 0,063^2}{1 - 0,063} = 6,2 \times 10^{-7}$$

$$\text{pK} = 6,2$$

A pH 5,5 se obtiene también un solo complejo de estequiometría M/L = 1/2 cuya reacción de formación será:



La pendiente del primer tramo recto que corresponde a la formación creciente del bisquelato, tiene un valor dado por la absorptividad molar,

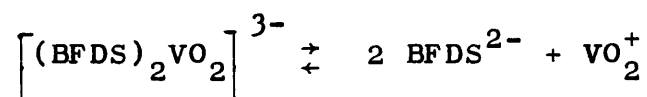
$\epsilon' = 5833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El segundo de menor pendiente ( $\epsilon' = 1697 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) corresponde al

exceso de vanadio (V).

El grado de disociación de este complejo a 20 °C será:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,52 - 0,45}{0,52} \times 100 = 13,3 \%$$

La reacción de disociación del bisquelato será:



por tanto, su constante global aparente de disociación será:

$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,45 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,13^3}{1 - 0,13} = 8,2 \times 10^{-11}$$

$$\text{pK}' = 10,1$$

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,1 a 1,0 ml de vanadio (V)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 248 y 325 nm, a pH 3,0 y pH 5,5 respectivamente.

Se ha observado que se cumple la ley de Lambert-Beer para concentraciones comprendidas entre 1 y 6,2 ppm a pH 3,0 y  $\lambda = 248$  nm y de 1 a 3,1 ppm a pH 5,5



y  $\lambda = 325 \text{ nm}$ ; para una concentración de reactivo de 107 ppm.

G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forma un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/1$ , tiene una absorptividad molar  $\epsilon = 7500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Dicho complejo se disocia a temperatura ambiente del orden de 20 °C un 6,3 % y su constante aparente de disociación tiene un valor dado por su  $pK = 6,2$ .
- A pH 5,5 se obtiene un bisquelato de absorptividad molar  $\epsilon' = 5833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Su grado de disociación a 20 °C es de 13,3 % y su constante global aparente de disociación es  $pK' = 10,1$ .
- La ley de Beer se cumple a pH 3,0 y  $\lambda = 248 \text{ nm}$  de 1 a 6,2 ppm y a pH 5,5 y  $\lambda = 325 \text{ nm}$  de 1 a 3,1 ppm, cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

### CROMO (III)

#### A) REACCION.

No se observa reacción aparente alguna entre BFDS y cromo (III) a ningún pH.

#### B) ENMASCARAMIENTO.

Se ha comprobado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de precipitación de cromo (III) con hidróxido sódico, amoníaco y carbonato sódico, así como las reacciones de oxidación con periodato o agua oxigenada.

Del mismo modo se ha observado que BFDS no inhibe las reacciones del cromato con ácido sulfhídrico, cloruro estannoso, agua oxigenada y difenilcarbocida, excepto la que tiene lugar con plata (I) por formación del complejo amarillo de  $\text{Ag(I)-BFDS}$  (véase pág.

De acuerdo con estos resultados puede admitirse que BFDS no reacciona con cromo (III).

### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

A pesar de no observar reacción en el estudio cualitativo, se han registrado espectros de absorción de un posible complejo de Cr(III) con BFDS, ya que en la literatura (2) se menciona que este catión forma complejos con o-fenantrolina y 2,2' bipyridilo, aunque por alguna razón no se describen.

Se han obtenido espectros a distintos pH, de muy baja sensibilidad, correspondiendo la longitud de onda máxima a 315 nm a un pH de trabajo 6. Presenta esta tanda, una absortividad molar  $\epsilon = 2000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .

### D) ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO.

Se ha estudiado la influencia que el pH ejerce sobre la formación del posible complejo, obteniéndose máximas absorbancias a pH 6.

A dicho pH y longitud de onda de 315 nm, se ha calculado la estequiometría del complejo por el método de la fracción molar, obteniéndose una relación molar M/L, 1/2. Sin embargo dada la baja sensibilidad espectrofotométrica, no ha sido posible calcular su constante global aparente de disociación.

## MANGANESO (II)

Tiene una estructura  $d^5$ , con los electrones situados en orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ .

El ión  $Mn(II)$ , forma numerosos complejos pero las constantes de equilibrio para la formación de los mismos, con ligandos que contienen nitrógeno como átomo dador, no son grandes en comparación con las de los cationes divalentes de los elementos que le siguen ( $Fe(II)$  -  $Cu(II)$ ). Este hecho se debe a que el  $Mn(II)$  es un ión más grande y en sus complejos no posee energía de estabilización del campo de los ligandos.

### A) REACCION.

En medio ácido ( $pH=3,5$ ) se forma un precipitado blanco, cuando el reactivo está en relación molar 1:1 al catión. Este precipitado es soluble en medios más ácidos, en álcalis y en exceso de BFDS.

Cuando el manganeso (II) reacciona con un exceso de BFDS, se origina un complejo amarillo pálido estable a temperatura de ebullición, al tiempo (4 horas) y en el intervalo de pH desde 2 a 10,5.

Sensibilidad: pD del precipitado = 3,8

pD del complejo = 3,9

Composición y Estequiometría del precipitado.-

Disuelto el precipitado en ácido nítrico 2M, se comprueba la presencia de manganeso (II) con ácido sulfhídrico en medio alcalino por formación de un precipitado rosa y se identifica BFDS con ión ferroso.

Al estudiar su estequiometría, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo:cación, confirmando una vez más que la especie insoluble corresponde a un monoquelato.

Propiedades del precipitado.

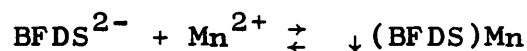
- a) Sometido a ebullición, se disuelve el precipitado, pero al enfriar, reprecipita.
- b) Es soluble en exceso de reactivo, dando lugar a una coloración amarilla.
- c) El precipitado se disuelve en ácido acético 2M y en ácidos minerales ( $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ó  $\text{NO}_3\text{H}$ ) diluidos.
- d) Se disuelve en cianuro potásico 2M, carbonato sódico 0,5M e hidróxido amónico 2M; por acción del calor precipita blanco que se oscurece por oxidación a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , e incluso algo a  $\text{MnO}_2$ , por el oxígeno del aire.

- e) Es soluble en hidróxido sódico 2M, pero lentamente se origina un precipitado pardo de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (y algo de  $\text{MnO}_2$ ).

### Interpretación.

- a) Especie que origina el precipitado.

Dadas las propiedades de éste, al parecer la reacción que tiene lugar es:



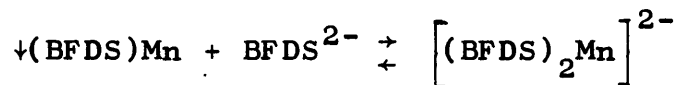
- b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento hacia la derecha del siguiente equilibrio:

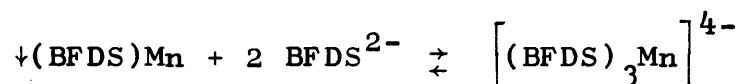


- c) Solubilidad en exceso de reactivo.

La causa es la formación de bis o trisquelatos:

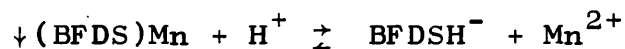


6



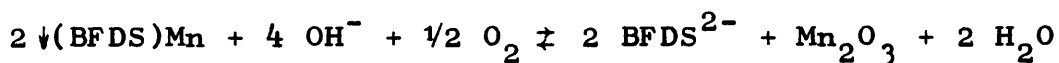
- d) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación de "zwitterión"



e) Solubilidad en álcalis.

Se explica por la precipitación del hidróxido que se oxida lentamente al aire originando precipitado pardo de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (y algo de dióxido de manganeso) :



Comportamiento de BFDS frente a diferentes compuestos de manganeso (II).

Al adicionar un exceso de BFDS sobre algunos compuestos de manganeso (II) se han hecho las siguientes observaciones:

- a) Los precipitados blancos de hidróxido y carbonato, se disuelven en BFDS, dando lugar a una coloración amarilla.
- b) Los precipitados del óxido de manganeso (III), dióxido de manganeso y sulfuro de manganeso (II) son insolubles en BFDS, incluso en caliente.
- c) Al tratar la disolución del complejo cianurado de manganeso (II) con BFDS, se descompone, quedando la disolución amarilla pálida.
- d) El permanganato originado por oxidación del manganeso (II) con bismuto sódico en medio ácido ní-

trico, se descompone con BFDS por formación del complejo de Mn(III)-BFDS de color amarillo (véase pág.

### Conclusión.

El manganeso (II) puede formar especies insolubles como monoquelatos, o especies solubles como bis o trisquelatos, siendo éstos estables en medio ácido (pH 2) y en medio alcalino hasta pH 10,5. Estas suposiciones se demuestran más adelante.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones de manganeso (II) con los reactivos generales, se resumen en la Tabla IX.

Se puede observar que BFDS inhibe la precipitación de carbonato y cianuro; enmascara también la oxidación a permanganato.

En medio alcalino, retarda la precipitación de óxidos de manganeso (II); a pH superiores a 10, precipita óxido de manganeso (III) y dióxido de manganeso, por acción del calor e incluso con el tiempo a temperatura ambiente.



TABLA IX

ENMASCARAMIENTO DEL MANGANESO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
ClH 2M	Palidece el color amarillo de la disolución a pH≈1	-
NaOH 2M	La disolución adquiere coloración parda amarillenta y por la calefacción precipita pardo. pH=12	↓Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (↓MnO <sub>2</sub> )
NH <sub>4</sub> OH 2M	Disolución parda-amarillenta, por acción del calor precipita pardo. pH = 10,5	↓Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (↓MnO <sub>2</sub> )
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	La disolución adquiere color pardo amarillento. (Por acción del calor precipita pardo. pH=10,5)	——— (+Q→↓Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
SH <sub>2</sub>	Con exceso de ácido sulfhídrico en medio alcalino se oscurece la disolución, que por acción del calor, se obtiene un precipitado rosa.	↓S Mn
CNK 2M	Inicialmente se intensifica el color amarillo al cabo de un tiempo retorna el color inicial	-
BiO <sub>3</sub> Na (s)	Llevada a cabo la reacción en medio ácido nítrico, no se observa reacción	-
PbO <sub>2</sub> (s)	Llevada a cabo la reacción en medio ácido nítrico, no se observa reacción	-

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm. Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $6 \times 10^{-4}$  M y  $2 \times 10^{-4}$  M respectivamente.

De los espectros obtenidos frente a blancos (Fig. 14 a, donde se muestran los más representativos) se deduce que únicamente a partir de pH 5 aparecen máximos de absorción a la longitud de onda de 324 nm.

El posible complejo, responsable de esta banda es amarillo pálido, por lo que no se observan bandas de absorción en la región visible.

### D) INFLUENCIA DEL pH.

La influencia que ejerce la variación del pH sobre las absorbancias producidas a 324 nm del posible complejo de Mn(II)-BFDS, se muestran en la Fig. 14 b.

Se observa que la absorbancia crece bruscamente a partir de pH 5; los valores máximos de la misma se obtienen en la zona de pH comprendida entre 7 y 9. De pH 9 a 11 la banda sufre un efecto hipocrómico y a  $\text{pH} > 11$ , precipita el hidróxido.

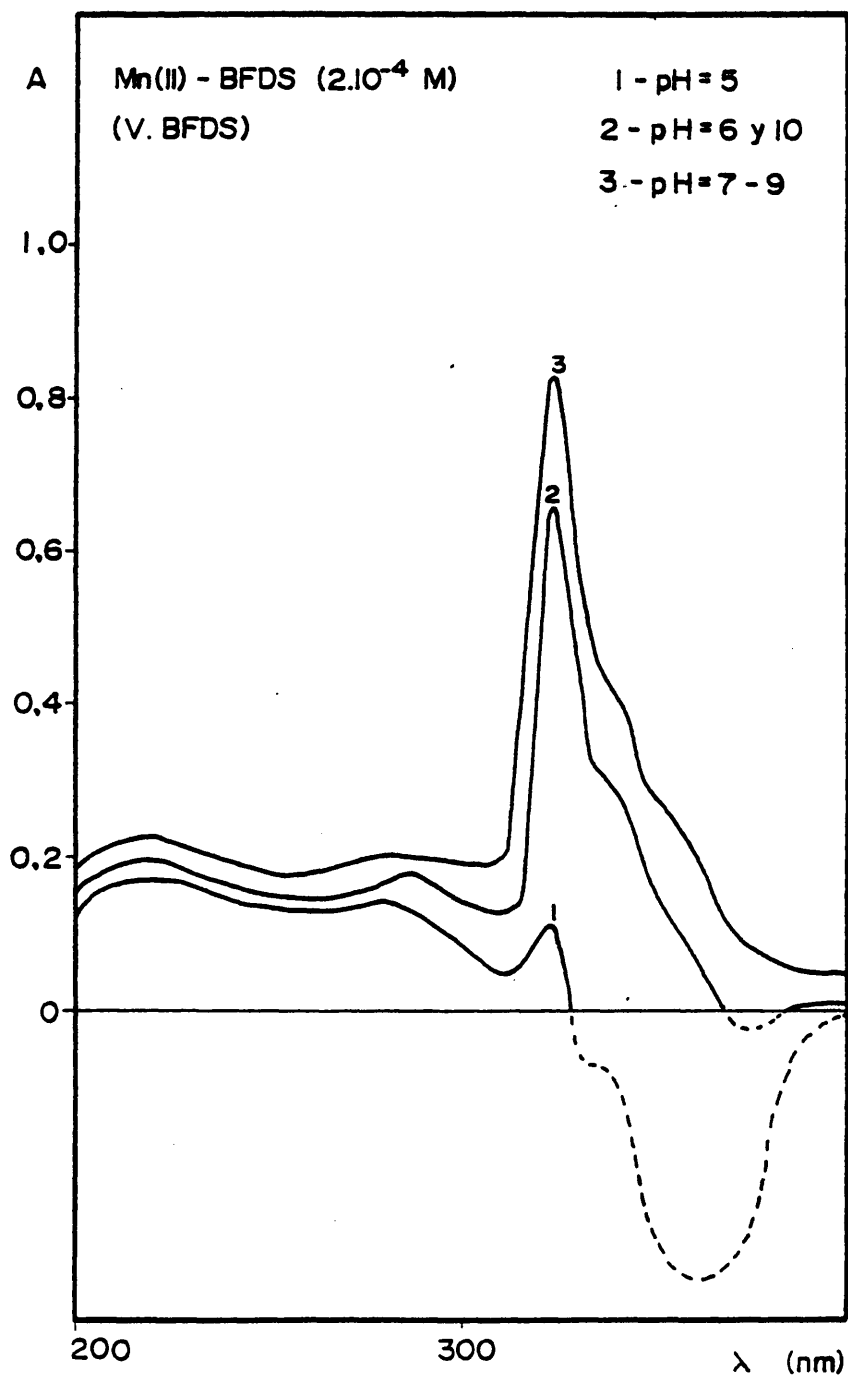


Fig. 14 a

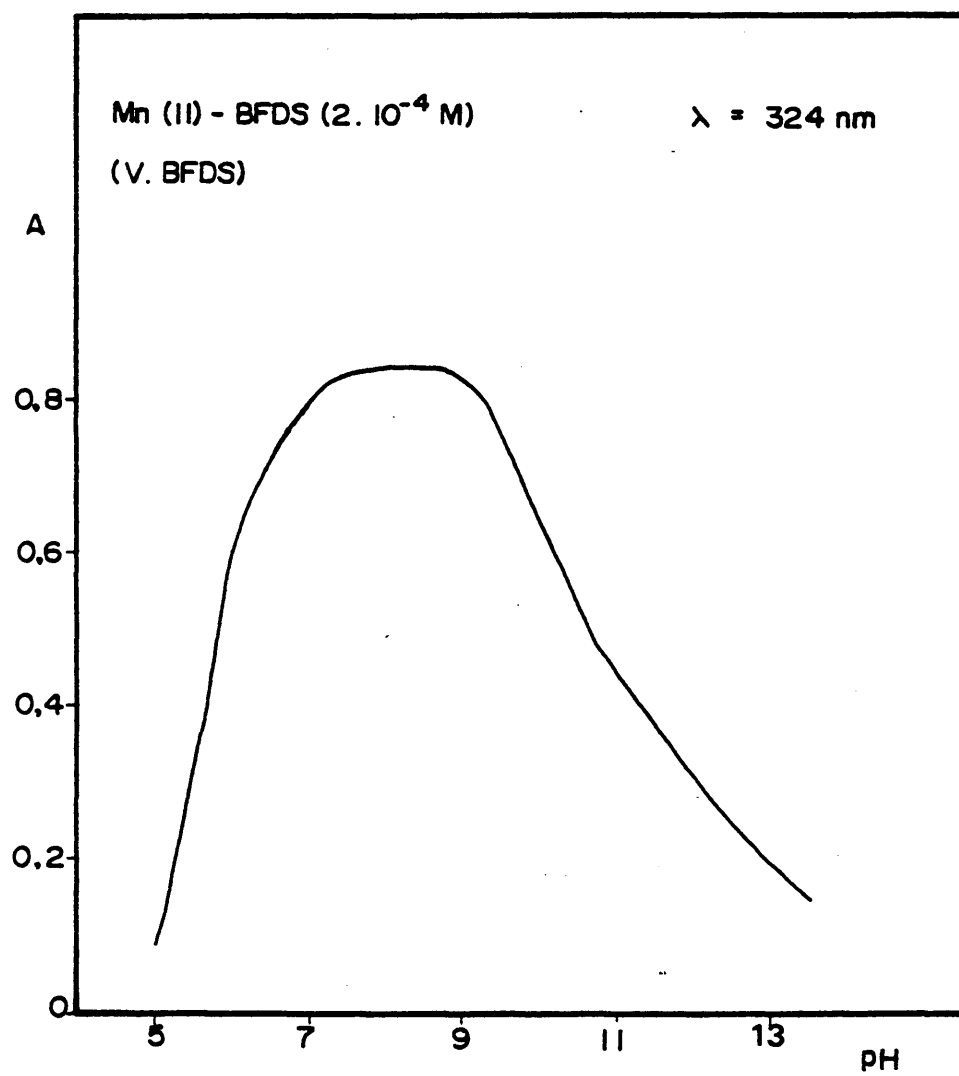
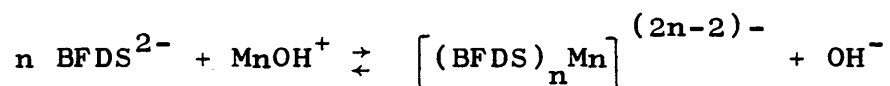


Fig. 14 b

El posible complejo no se forma o presenta notable inestabilidad a  $\text{pH} < 5$ .

#### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de  $\text{pK}$  del reactivo, se deduce que la especie predominante en solución a  $\text{pH}$  7-9 es  $\text{BFDS}^{2-}$ . Como en ese intervalo de  $\text{pH}$  el  $\text{Mn(II)}$  existe en disolución como  $\text{MnOH}^+$ ; la reacción que debe tener lugar entre las dos especies será:



#### Conclusiones.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A  $\text{pH} > 5,5$  se forma un complejo con máximos de absorción a 324 nm.
- La especie de reactivo que entra a formar parte del mismo es  $\text{BFDS}^{2-}$ .
- El  $\text{pH}$  óptimo de formación es 7-9.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO.

Se han efectuado las medidas espectrofotométricas a 324 nm, para el estudio de la composición del posible complejo, a pH 8,0. El método que se ha llevado a cabo es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas, debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo, y ha sido necesario, como ya se ha indicado, efectuar las medidas frente al reactivo.

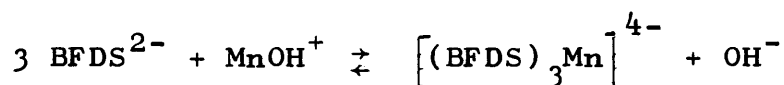
##### Método de la fracción molar.

Las medidas se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo  $4 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de manganeso (II).

Los resultados obtenidos en la Fig. 15, dan prueba inequívoca de la formación de un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/3$ .

##### Interpretación de los resultados.

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que la reacción de formación del complejo obtenido a pH 8,0 y de estequiometría  $M/L = 1/3$  debe ser:



En la Fig. 15, aparecen dos rectas con distinta pendiente, la primera corresponde con la formación creciente del complejo, de absorptividad molar  $\epsilon = 4375 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$  y la segunda de pendiente más suave ( $\epsilon = 227 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) es debida al exceso de Mn(II).

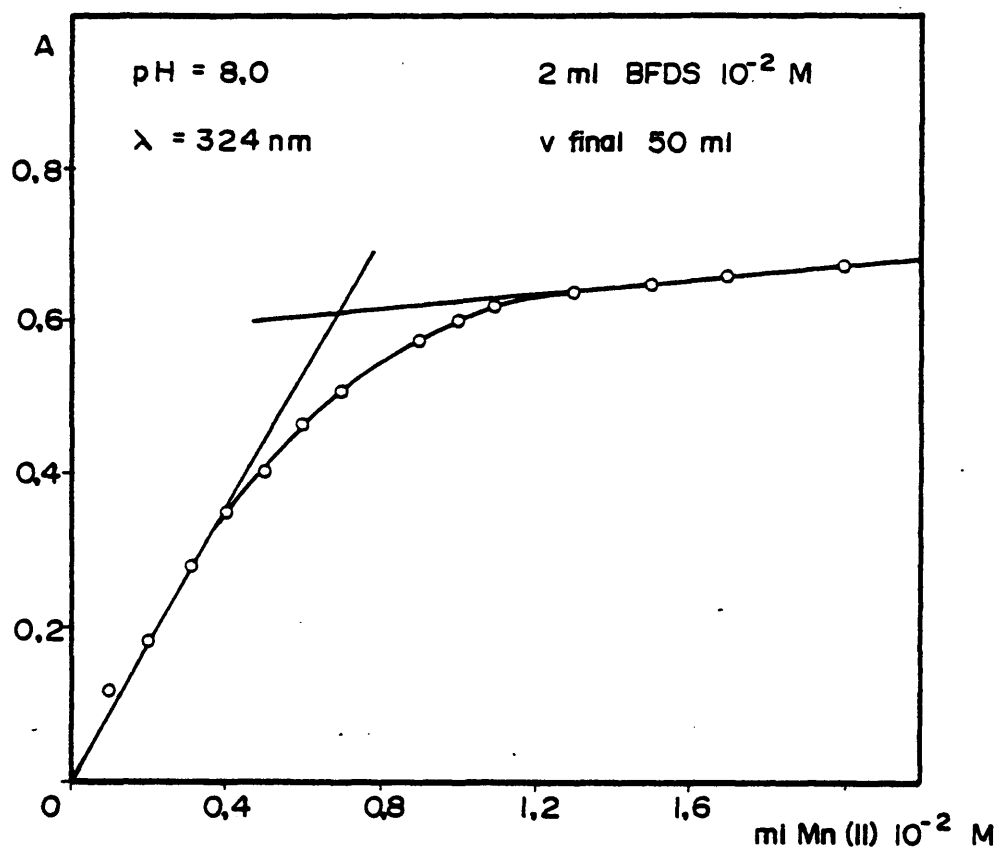


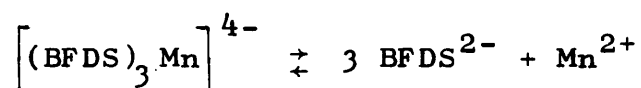
Fig. 15

El valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado, se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas tiene una absorbancia  $A_1 = 0,61$  correspondiente al complejo sin disociar. Disociado, tiene una absorbancia  $A_2 = 0,50$  luego el grado de disociación,  $\alpha$ , a temperatura ambiente, del orden de 20 °C será:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,11}{0,61} \times 100 = 18 \%$$

El complejo formado en solución acuosa, estará en equilibrio con sus iones según la reacción:



La concentración del complejo si no estuviera disociado,  $C_0$ , tendría un valor =  $0,68 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ . La concentración del complejo que queda después de la disociación será  $C_0(1-\alpha)$ .

Luego el valor de la constante global aparente de disociación será:

$$K = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1-\alpha} = \frac{27(0,68 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,18^4}{1 - 0,18} = 8,7 \times 10^{-14}$$

$$pK = 13,1$$



F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para su estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $4 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,1 a 1,0 ml de  $\text{Mn(II)} 10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 324 nm y pH 8,0.

Se ha observado que se cumple esta ley de 2,2 a 4,4 ppm para una concentración de reactivo de 214,6 ppm.

G) CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un monoquelato insoluble en exceso de ión metálico estable en el intervalo de pH 3 a 9.
- En exceso de ligando se forma un solo complejo de estequiometría  $\text{M/L} = 1/3$ . El pH óptimo de formación es la zona comprendida entre 7 y 9.
- Dicho complejo se disocia a temperatura ambiente de 20 °C un 18 %. Tiene por tanto una constante global aparente de disociación, dada por su  $\text{pK} = 13,1$ . La absorptividad molar del complejo es  $4375 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple de 2,2 a 4,4 ppm cuando se añaden 214,6 ppm de reactivo.

### MANGANESO (III)

Tiene una estructura electrónica  $d^4$ , con los electrones situados uno en cada orbital  $t_{2g}$  y el restante en uno de los  $e_g$ .

Sus complejos, con alto momento de spin, suelen ser octaédricos, presentando distorsión JHANTELLER, tan acusada como en el Cu(II), es decir, con una gran elongación de los dos enlaces trans y los otros cuatro más iguales entre sí.

#### A) REACCION.

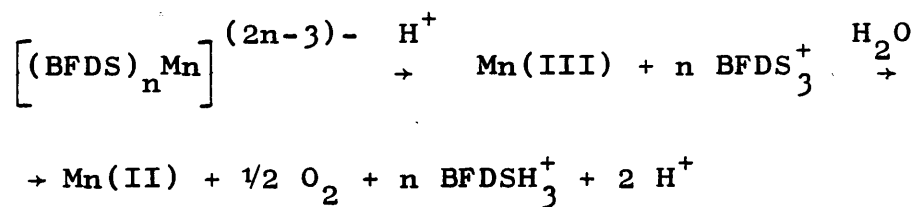
Cuando se oxida una disolución de manganeso (II) con bismutato sódico a pH=4 (medio ácido acético - acetato sódico) y en presencia de BFDS, se origina una coloración amarilla intensa de un posible complejo de BFDS-Mn(III), estable desde pH 2 a 8,5-9.

Sensibilidad: pD = 4,9.

#### Observaciones.

La disolución amarilla no se altera por acción del calor (temperatura de ebullición).

En medios muy ácidos (pH=0,5) la disolución adquiere color pardo que por calefacción se descompone dando lugar a una coloración amarilla pálida.



Alcalinizando la disolución amarilla, se obtiene un precipitado pardo negruzco, a partir de pH 8,5-9; así mismo los precipitados de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  o dióxido de manganeso son insolubles en BFDS, incluso en caliente.

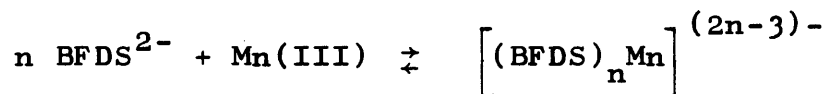
La presencia de BFDS inhibe la oxidación del manganeso a ión permanganato; si se trata una disolución de permanganato con BFDS la descompone por formación del complejo amarillo de BFDS-Mn(III).

El complejo rosa de EDTA-Mn(III) no se descompone con BFDS, del mismo modo, el complejo BFDS-Mn(III) no se destruye con EDTA, si bien en presencia de los dos reactivos se forma preferentemente el que tiene lugar con EDTA.

### Interpretación.

Estos hechos permiten admitir la existencia de un complejo amarillo formado por manganeso (III) y BFDS, inestable en medios muy ácidos y alcalinos, precipitando en estos últimos óxidos superiores de manganeso.

La posible reacción de formación del quelato es:



#### B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Con el fin de establecer los espectros de absorción correspondientes al posible complejo de Mn(III)-BFDS en función del pH, en la zona comprendida entre 200 y 700 nm, se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Las disoluciones del posible complejo, se prepararon por oxidación de 0,5 ml de nitrato de manganeso (II)  $10^{-2}$  M en presencia de 1,5 ml de reactivo  $10^{-2}$  M, con 0,1 gr de  $\text{BiO}_3\text{Na}$  y tamponando con 2 ml de solución reguladora acético/acetato sódico, 1M, de pH 4,3, en todos los casos; finalmente se ajustaba el pH añadiendo nítrico o hidróxido sódico según conveniencia, y se diluía a 50 ml.

El orden de adición para formar el complejo es también importante, ya que siendo el ión Mn(III) inestable en medio acuoso, a pH ácidos, es necesario que la sustancia estabilizante esté presente, antes de efectuar la oxidación.

Los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de manganeso (II) a distintos pH, presentan variaciones tanto en la forma como en la posición de los máximos de las bandas de absorción.

En la Fig. 16 a se muestran los espectros más representativos; se observa que a pH 2,5 aparecen dos máximos de absorción a  $\lambda = 252$  y  $324$  nm, de intensidades prácticamente iguales.

A pH 5-6, el máximo obtenido a 252 nm desaparece, al mismo tiempo que el correspondiente a 324 nm se hace más intenso.

En la región visible, a medida que aumenta la longitud de onda, los valores de absorbancia van decreciendo progresivamente debido al color amarillo, poco intenso, que presenta el complejo a estas concentraciones.

A pesar de que los máximos de absorción son intensos, las medidas son poco precisas debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo.

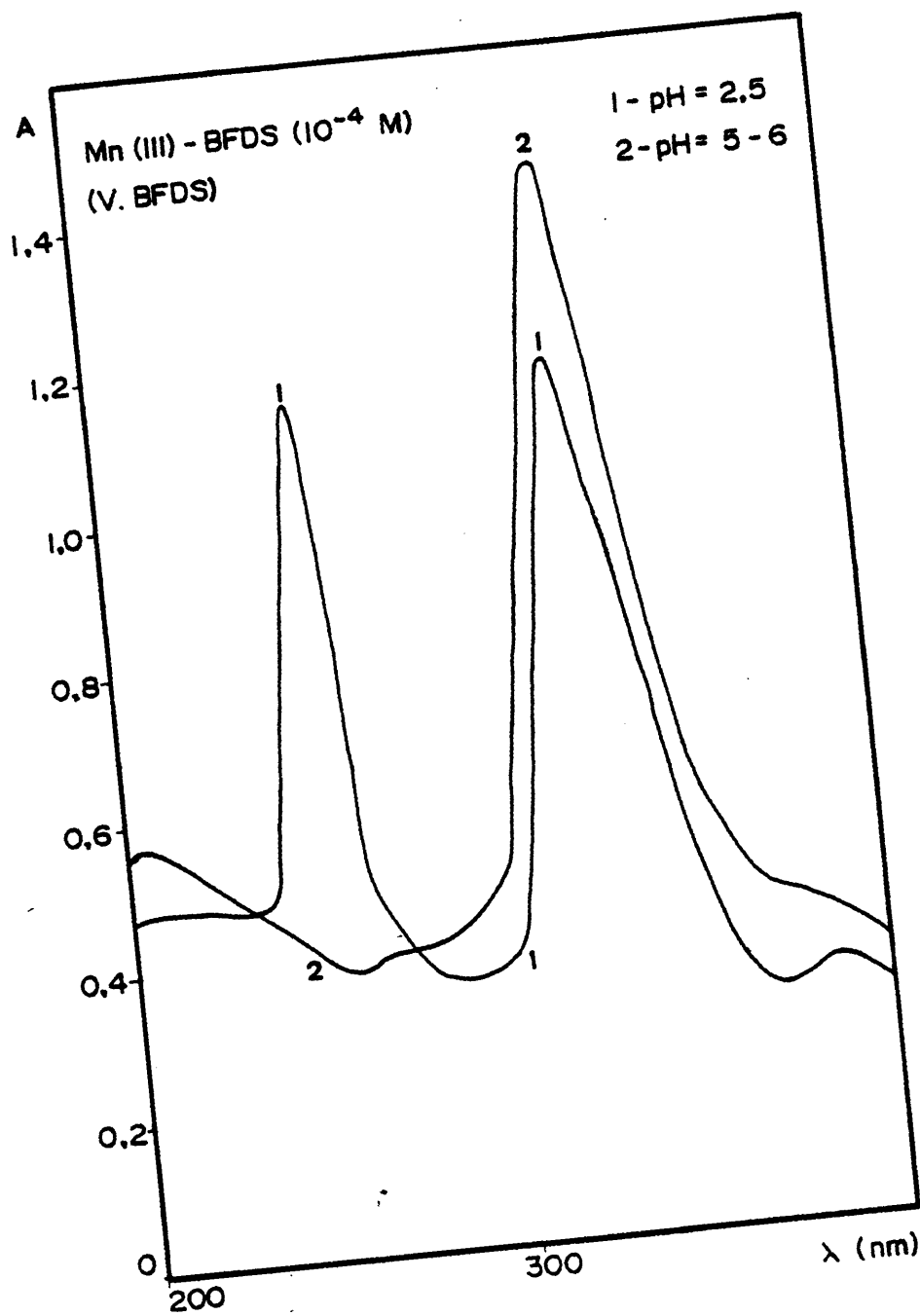


Fig. 16 a

### C) INFLUENCIA DEL pH.

La influencia que ejerce el pH sobre la formación y estabilidad del complejo se muestra en la Fig. 16 b.

Se observa que la banda de máximo a 252 nm, al disminuir la acidez ( $2,5 < \text{pH} < 5$ ) sufre un efecto hipocrómico. De pH 5 a 8 se mantiene prácticamente constante y a pH 9 se anula.

En la gráfica obtenida a 324 nm, se observa una zona de máxima absorbancia a pH 5-6; a valores superiores de pH esta banda disminuye en intensidad y se hace nula a pH 8,5.

#### Interpretación de los resultados.

En la Fig. 16 b se observa que el complejo responsable de la banda de absorción a 324 nm se forma a pH comprendidos entre 2 y 7; a valores superiores de pH, el color del complejo disminuye por comenzar la precipitación del manganeso (III) como  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, se deduce que a pH 5-6 la especie iónica que existe en solución es  $\text{BFDS}^{2-}$ . Con este ión reacciona el manganeso, siguiendo las etapas siguientes:

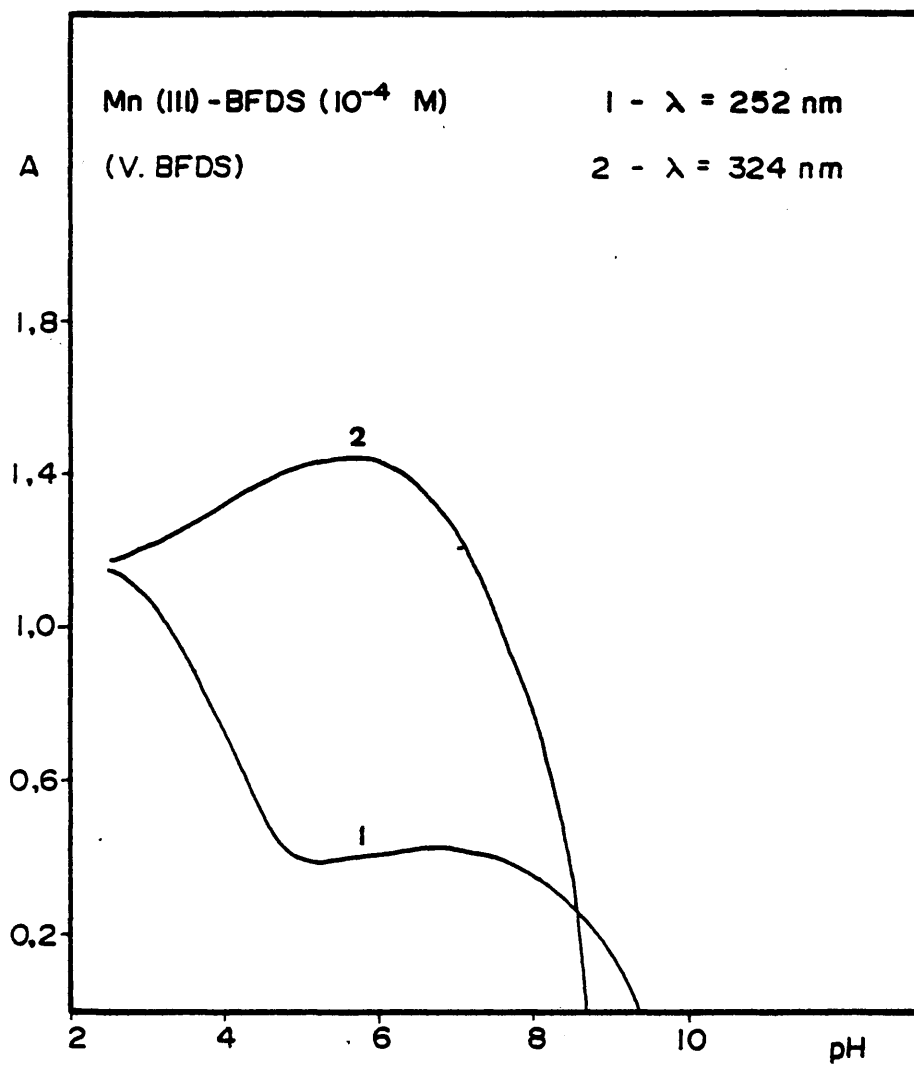
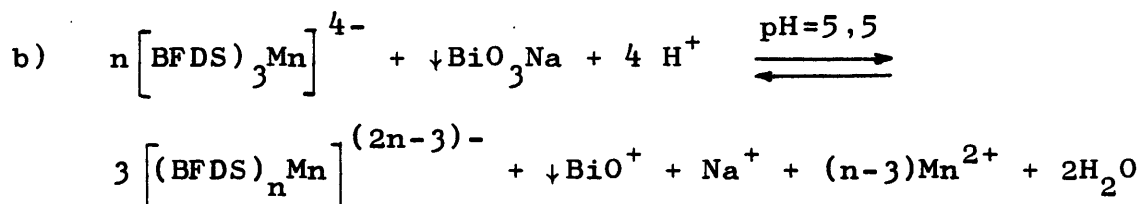
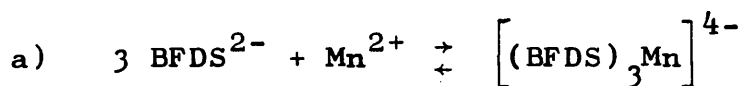


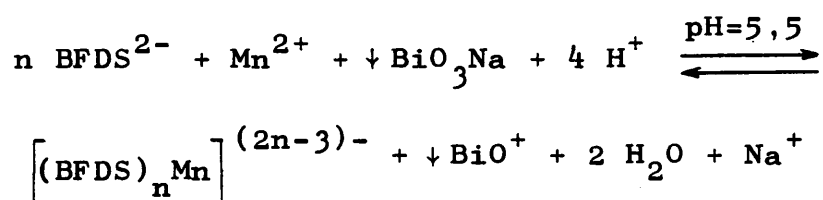
Fig. 16 b





o bien, sin formar el complejo de manganeso (II)

intermedio:



#### D) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO.

Se ha estudiado la estequiometría del complejo a pH 5,5 y longitud de onda de 324 nm, oxidando en todos los casos con 0,1 gr de  $\text{BiO}_3\text{Na}$  y tamponando con solución reguladora acético/acetato sódico. El método que se ha seguido para su determinación es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas, debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta.

##### Método de la fracción molar.

Se ha mantenido constante la concentración de reacti-

vo  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml (aparte de las otras variables, ya mencionadas) y variando progresivamente la concentración de manganeso (II). Así se ha obtenido la gráfica representada en la Fig. 17. En ella se

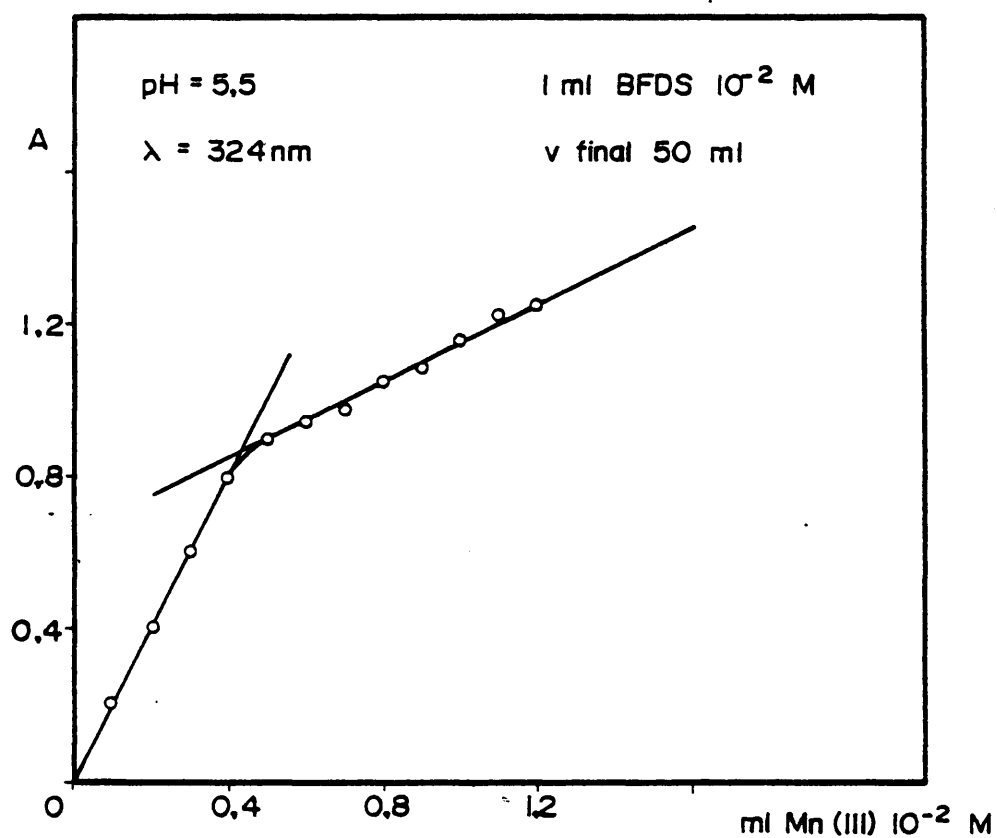
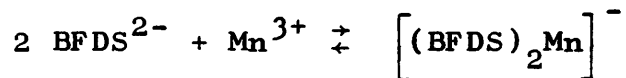


Fig. 17

observan dos rectas de distinta pendiente, que se cortan en un punto de estequiometría  $M/L = 1/2$ , lo que demuestra la formación de un único complejo.

### Interpretación de los resultados.

Según la Fig. 17 solo se obtiene un único complejo de composición  $M/L = 1/2$ , formado mediante reacción:



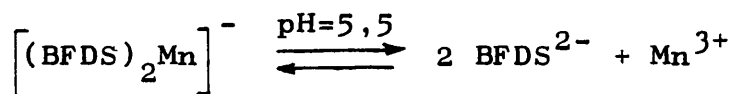
La pendiente de la primera recta correspondiente a la formación creciente del complejo, tienen un valor dado por la absorptividad molar  $\epsilon$ , de  $10166 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . La segunda recta de menor pendiente ( $\epsilon = 2456 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) corresponde al exceso de manganeso (III).

El valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 0,87$  que corresponde al complejo sin disociar. Disociado, tiene un valor  $A_2 = 0,84$ , luego el grado de disociación  $\alpha$ , a temperatura ambiente del orden de  $20^\circ\text{C}$  será:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,03}{0,87} \times 100 = 3,4 \%$$

Para el cálculo de la constante global aparente de disociación, consideremos el equilibrio:



La concentración del complejo si no estuviera disociado  $C_0$ , será:  $0,43 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ .

La concentración del complejo que queda después de la disociación será:  $C_0(1-\alpha)$ .

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,43 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,034^3}{1 - 0,034} =$$

$$= 1,2 \times 10^{-12}$$

$$\text{pK} = 11,9$$

*No ha sido posible determinar la estequiometría del complejo a pH 2,5 y  $\lambda = 252 \text{ nm}$ , debido a las absorbancias tan grandes que presentan: reactivo, complejo y manganeso (III) para estos valores de pH y longitud de onda.*

#### E) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones en las que la concentración de reactivo  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  en 50 ml se mantenía constante (junto con las variables mencionadas anteriormente), y variando la concentración de catión desde 0,1 ml a 0,5 ml de  $\text{Mn(II)} 10^{-2} \text{ M}$ .

Las absorbancias se midieron a 324 nm y pH 5,5 frente a un blanco preparado de igual manera pero exento de Mn(II).

Se ha observado que se cumple la ley de 1,1 a 4,4 ppm para una concentración de reactivo de 107 ppm.

#### F) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ .
- El pH óptimo de formación es 5-6.
- La absorptividad molar del complejo es:  
 $\epsilon = 10166 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l.}$
- Dicho complejo está disociado a temperatura ambiente del orden de 20 °C un 3,4 %.
- El pK de disociación tiene un valor de 11,9.
- La ley de Beer se cumple de 1,1 a 4,4 ppm cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

## HIERRO (II)

Posee configuración electrónica  $d^6$ , por tanto, en campos octaédricos débiles, el estado fundamental es  $t_{2g}$  y el único estado excitado de igual multiplicidad de spin es el estado  $e_g$ .

En el caso del hierro (II) se requieren campos muy intensos para causar el apareamiento electrónico, por eso, prácticamente todos los complejos de hierro (II) son de alto momento de spin, pero algunos, como  $Fe(fen)_3^{2+}$  son de bajo momento de spin. Los espectros de los complejos de alto momento de spin se deben a la transición electrónica de orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ .

El hierro (II) forma numerosos complejos, la mayor parte de los cuales son octaédricos, si bien se conocen también tetraédricos.

### A) REACCION.

Da con BFDS una coloración roja intensa, estable desde pH 1 a 14; en medios fuertemente ácidos ( $pH < 0$ ) se decolora o aparece precipitado rojo oscuro, dependiendo de la acidez del medio.

El complejo rojo de BFDS-Fe(II) es estable al tiempo (4 horas) y al calor (temperatura de ebullición).

Sensibilidad: pD = 7,1 a pH = 13

pD = 7,0 a pH = 2,5

Comportamiento de BFDS frente a compuestos  
de hierro (II).

El hidróxido ferroso y carbonato ferroso, son solubles en BFDS con color rojo intenso.

El precipitado blanco verdoso de hidróxido ferroso se disuelve totalmente en BFDS, con color rojo intenso.

La solubilidad del sulfuro ferroso en BFDS es lenta, aumentando a medida que transcurre el tiempo.

El complejo azul de ferricianuro ferroso en presencia de BFDS adquiere lentamente tonalidad verde oscura.

B) ENMASCARAMIENTO.

El efecto enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones generales de hierro (II), se resume en la Tabla X.

Experimentalmente se observa que BFDS enmascara las reacciones generales de hierro (II) en su totalidad.

TABLA X

ENMASCARAMIENTO DE HIERRO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
ClH 2M	No se observa reacción	-
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	No se observa reacción	-
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>3</sub> 0,5M	Se oscurece el color rojo, llegando a dar una coloración de tipo verdoso	{*} BFDS-Fe(II)-Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
CNK 2M	No se observa reacción	-
Trtt <sup>2-</sup> 0,5M	No se observa reacción	-
Cit <sup>3-</sup> 0,5M	No se observa reacción	-

OTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

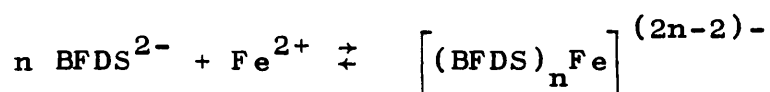
{\*} El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.



### Interpretación.

Los hechos observados permiten admitir la existencia de un complejo rojo Fe(II)-BFDS muy estable frente a los reactivos generales de hierro (II), hecho que está de acuerdo con la bibliografía (1).

La reacción que tiene lugar es:



### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $1,5 \times 10^{-4}$  M y  $0,5 \times 10^{-4}$  M respectivamente.

Las disoluciones de hierro (II) se prepararon a partir de sal de Mhör a las que se adiciona previamente un exceso de hidroxilamina (10 ml 1 %).

De los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera, pero exentos de hierro (II), (Fig. 18 a), donde se muestran los más representativos, se observa que en la zona comprendida entre 200 y 400 nm, a pH diferentes, exhiben variaciones en la

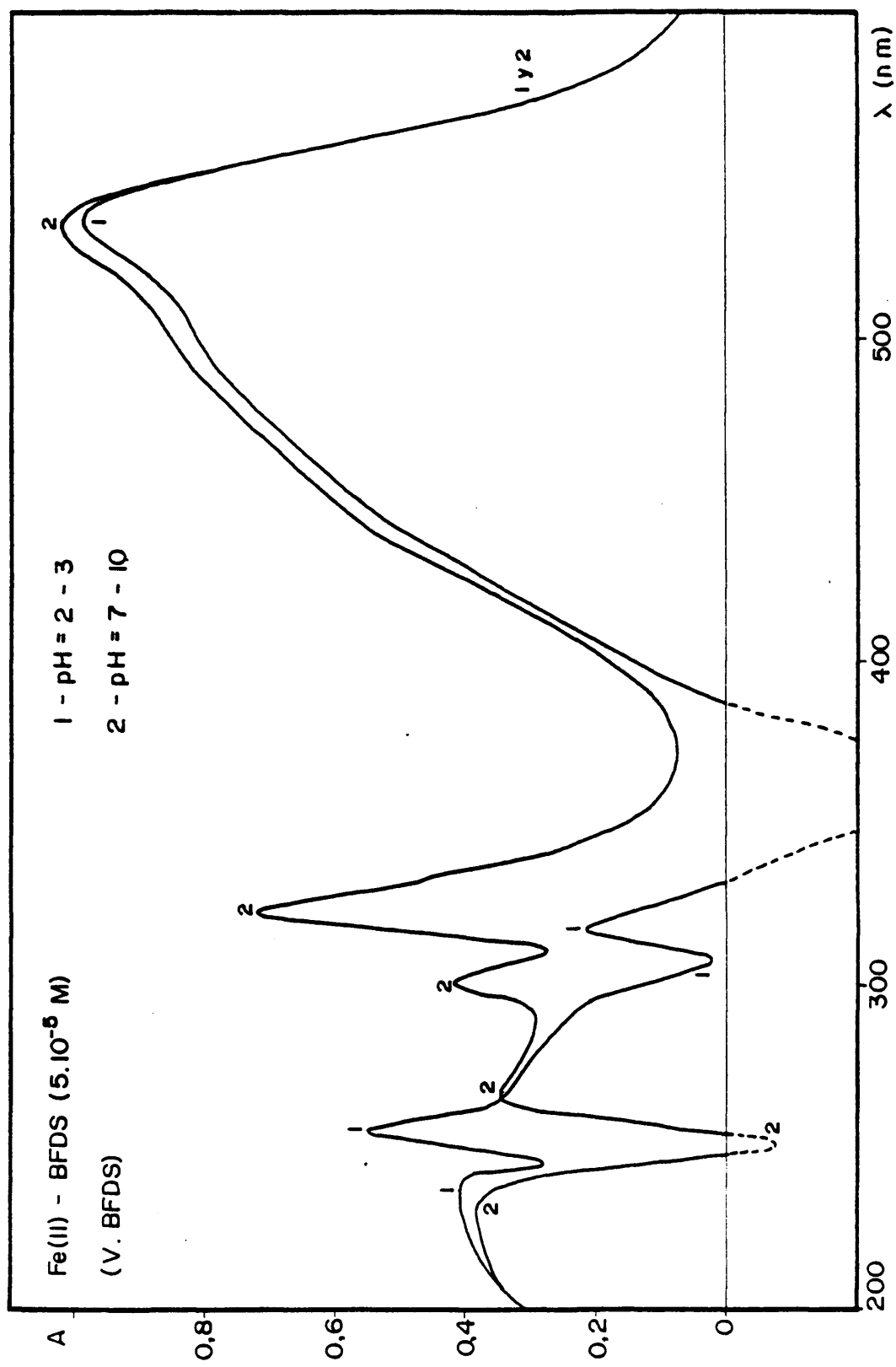


Fig. 18 a

forma del espectro, en la posición de los picos de las bandas de absorción y en la magnitud de sus absorbancias.

En medio ácido, pH 2-3 se obtienen dos máximos a las longitudes de onda de 255 y 322 nm respectivamente, el primero de mayor intensidad que el segundo, y una banda muy intensa con máximo de absorción a 535 nm; como se puede observar de 330 a 385 nm, el complejo es hipocrómico respecto al reactivo.

En medio alcalino, pH 7-10, el máximo obtenido a 255 nm desaparece y se obtiene en su lugar un mínimo; así mismo la banda de absorción a 322 nm sufre un efecto hipercrómico a la par que se desdobla en otra menos intensa a 300 nm; la banda que presenta en la región visible.  $\lambda = 535$  nm, se intensifica ligeramente.

De los tres máximos obtenidos, responsables del complejo rojo, el más sensible y específico es el de 535 nm, pues muy pocos de los complejos formados por este reactivo presentan bandas en la zona visible.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación

del pH sobre el complejo Fe(II)-BFDS a  $\lambda = 255, 322$  y  $535 \text{ nm}$ , respectivamente (Fig. 18 b). Se observa que los máximos valores de absorbancia a  $255 \text{ nm}$  se obtienen a pH 3; a partir de pH 4 la absorbancia decrece bruscamente y se hace nula a pH 6.

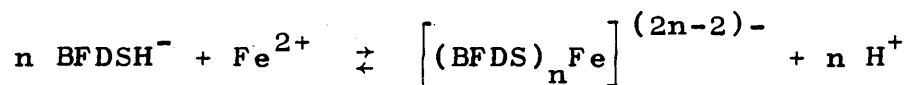
A  $\lambda = 322 \text{ nm}$ , existe una zona de pH comprendida entre 1 y 4, en que la absorbancia se mantiene constante; a partir de pH 4, hay un aumento progresivo de la misma, alcanzando su máximo valor a pH 7-9, a valores superiores de pH disminuye ligeramente.

En la región visible la intensidad de la banda de máximo a  $535 \text{ nm}$ , se mantiene prácticamente constante a lo largo de la variación de pH, si bien la zona de pH óptimo es 4-9.

#### Interpretación de los resultados.

A la vista de los valores de pK del reactivo, se puede interpretar que la especie iónica del ligando que reacciona a pH 3 es  $\text{BFDSH}^-$ ; a este pH, el hierro (II) existe en solución como  $\text{Fe}^{2+}$ .

El posible mecanismo de reacción que tiene lugar en la formación del complejo rojo es:



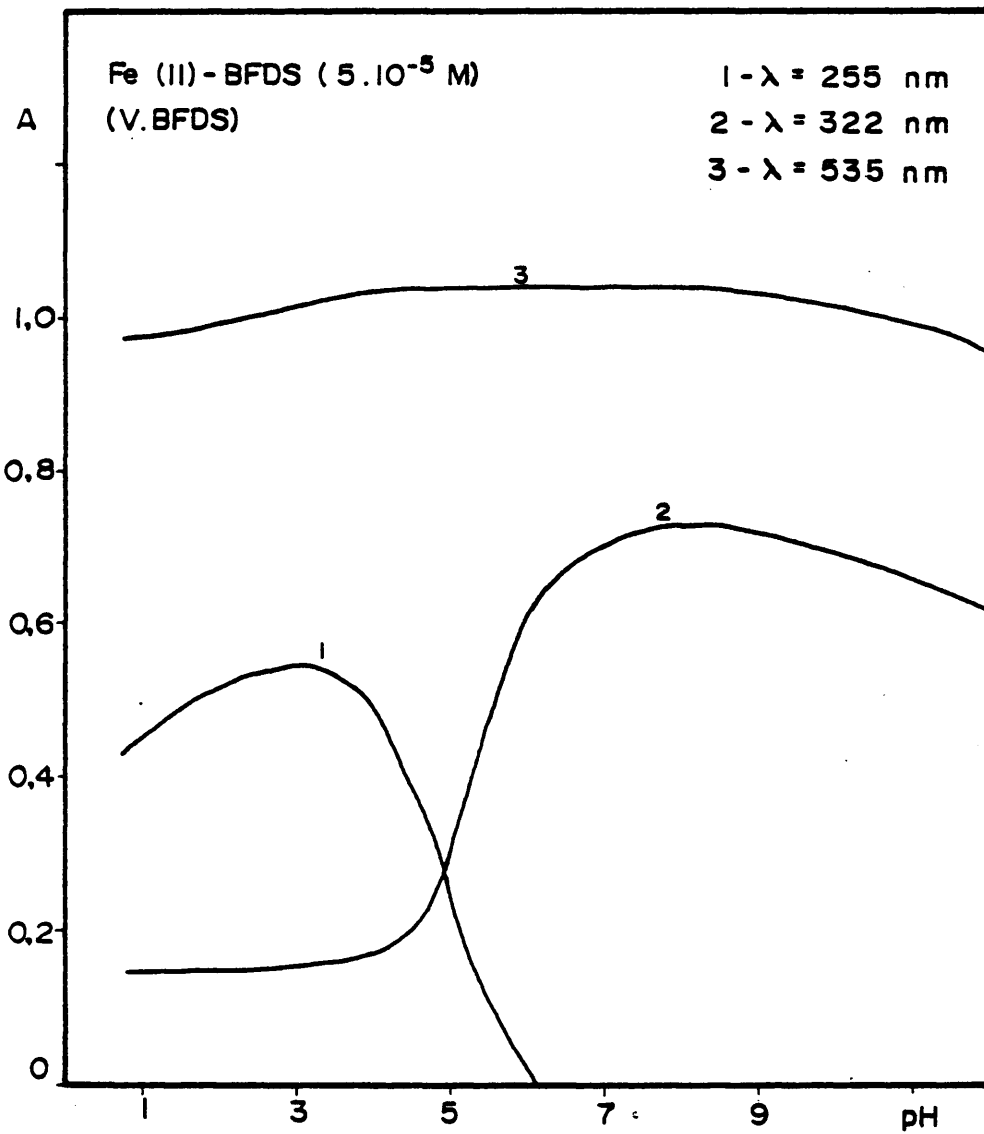
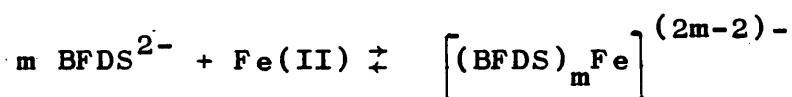


Fig. 18 b

A pH > 5, la especie de reactivo que predomina en solución es  $\text{BFDS}^{2-}$ .

La reacción que puede asignarse para la formación del complejo es:



#### E) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO.

Se han realizado las medidas espectrofotométricas a 255, 322 y 535 nm, para el estudio de la composición del complejo a pH 3, 7 y 4 respectivamente, por los métodos de la fracción molar y variaciones continuas; este último solo se ha aplicado en el estudio a  $\lambda = 535$  nm, debido a las absorbancias tan grandes que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta.

#### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante las concentraciones de ligando ( $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml) y variando la concentración de hierro (II).

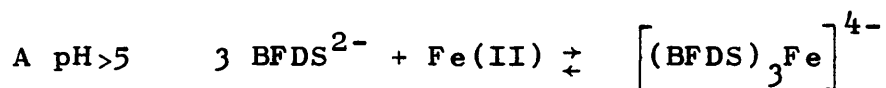
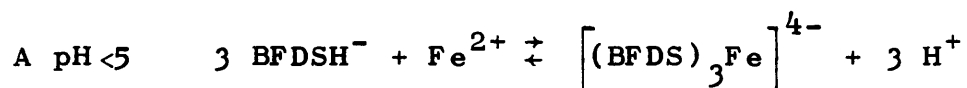
En la Fig. 19 a, a pH 4,0 y  $\lambda = 535$  nm se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se corren en la relación molar  $M/L = 1/3$ .

Al mismo resultado se llega a pH 3,0 y  $\lambda = 255$  nm y a pH 7,0 y  $\lambda = 322$  nm.

### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un único complejo rojo, de composición M/L = 1/3, estable a todos los pH, con máximos de absorción a  $\lambda = 255$  y 535 nm o bien a  $\lambda = 322$  y 535 nm, dependiendo éstos del pH.

Las reacciones que tienen lugar serán:



A pH 4,0 y  $\lambda = 535$  nm, el primer tramo recto, tiene una pendiente que corresponde a una absortividad molar  $\epsilon = 19500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado, se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas tiene una absorbancia  $A_1 = 1,34$  que sería la que correspondería al complejo, si éste no estuviera disociado. Al estar disociado su absorbancia es menor  $A_2 = 1,32$  la diferencia entre  $A_1$  y  $A_2$  corresponde a la fracción diso-

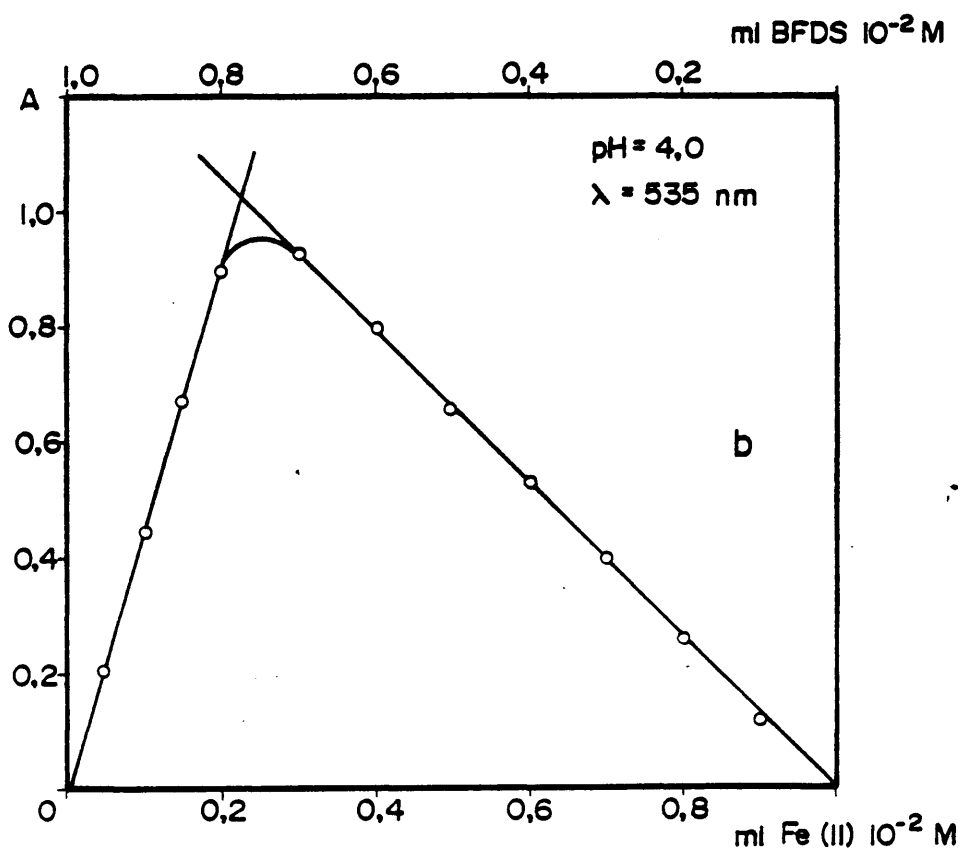
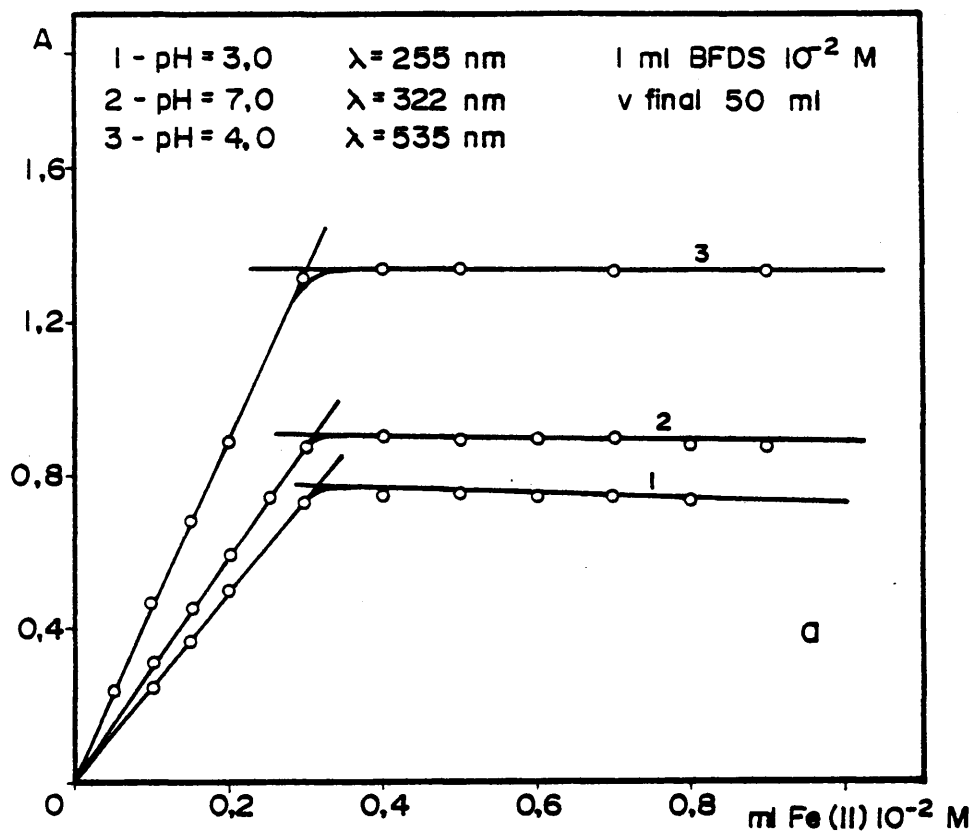


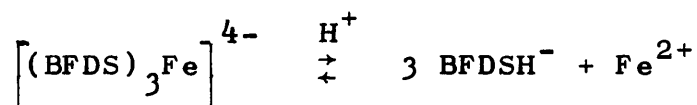
Fig. 19



ciada o grado de disociación

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,02}{1,34} \times 100 = 1,1 \%$$

La reacción de disociación del trisquelato en el equilibrio será:



Si no estuviese disociado, su concentración en el equilibrio sería  $C_0 = 0,3 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ ; como por cada 100 moles se disocia  $\alpha$ , la concentración será:  $C_0(1-\alpha)$ , por lo que la constante global aparente de disociación tiene un valor a 20 °C (temperatura ambiente):

$$K = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1 - \alpha} = \frac{27(0,3 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,01^4}{1 - 0,01} =$$

$$= 5,9 \times 10^{-20}$$

$$\text{pK} = 19,2$$

A pH 3,0 y  $\lambda = 255 \text{ nm}$ , se obtiene para el trisquelato una absortividad molar  $\epsilon' = 12500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el grado de disociación del complejo a 20 °C es  $\alpha' = 2,6 \%$ . La constante de disociación global aparente tiene un valor dado por su  $\text{pK}' = 17,5$ .

A pH 7,0 y  $\lambda = 322 \text{ nm}$ , la absortividad molar del

trisquelato es  $\epsilon'' = 16000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el complejo a este pH y temperatura de 20 °C está disociado un 2,2 %, tiene por tanto un  $\text{pK}'' = 17,9$ .

#### Método de las variaciones continuas.

Como se ha indicado anteriormente, este método se ha llevado a cabo sólo para el estudio de la composición del complejo a pH 4,0 y  $\lambda = 535 \text{ nm}$ .

Se han realizado las experiencias, manteniendo constante la suma total de moles de hierro (II) y BFDS (Fig. 19 b).

Los resultados dan evidencia de la formación de un complejo de estequiometría  $\text{M/L} = 1/3$ ; dato que está de acuerdo con el obtenido según el método de la fracción molar.

La constante global aparente de disociación calculada a partir de las gráficas tiene un valor, dado por su  $\text{pK}$ , de 20,7, ( $\alpha = 5,8 \%$ ).

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se ha observado que existe un buen cumplimiento de esta ley para concentraciones de hierro (II) comprendidas entre 0,5 y 2,8 ppm, para una concentración de reactivo de 107 ppm.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración de reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de hierro (II)  $10^{-2}$  M; las absorbancias se midieron a 535, 322 y 255 nm y pH de 4, 7 y 3 respectivamente,

#### G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Formación de un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/3$ .
- Este complejo a pH 4,0 y  $\lambda = 535$  nm, tiene una absorptividad molar  $\epsilon = 19500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; está disociado a 20 °C un 3,4 % y su constante global aparente de disociación, toma un valor dado por su  $pK = 20 \pm 0,7$ .
- A pH 3,0 y  $\lambda = 255$  nm, presenta una absorptividad molar  $\epsilon' = 12500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; está disociado a 20 °C un 2,6 % y su  $pK' = 17,5$ .
- A pH 7,0 y  $\lambda = 322$  nm, su absorptividad molar es  $\epsilon'' = 16000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el grado de disociación a 20 °C es  $\alpha'' = 2,2$  % y su  $pK'' = 17,9$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple para concentra-

ciones de hierro (II) comprendidas entre 0,5 y 2,8 ppm cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

- Los resultados experimentales obtenidos, están de acuerdo con los encontrados en la literatura (1, 6-9) si bien únicamente estudian el complejo a  $\lambda = 535$  nm, PANTANI y CIANTELLI (7) hacen referencia a un monoquelato amarillo de Fe(II)-BFDS obtenido en medio ácido, que no hemos conseguido obtener.

### HIERRO (III)

Tiene configuración electrónica  $d^5$  con los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  que contienen un sólo electrón cada uno, por lo que no hay estabilización del campo de los ligandos. Con ligandos con fuerte tendencia al apareamiento electrónico, los cinco electrones se acoplan en los orbitales  $t_{2g}$ , quedando los  $e_g$  vacíos.

Con aminas como la 1,10-fenantrolina, que produce campos lo suficientemente intensos como para provocar el apareamiento electrónico, es capaz de formar complejos bastante estables, que pueden aislarse en forma cristalizada con aniones grandes como por ejemplo perclorato.

El hierro (III) tiene gran tendencia a exhibir bandas de transferencia de carga en el U.V. cercano, cuyos extremos de baja energía son suficientemente intensos en la zona visible como para oscurecer casi o totalmente las bandas  $d-d$  muy débiles.

#### A) REACCION.

El hierro (III) reacciona con BFDS en medio ácido (pH=1,5) para dar un complejo amarillo-añaranjado, estable desde pH=1 hasta pH=9,5.

Esta disolución es estable también al tiempo (4 horas), sometida a ebullición se intensifica su color.

Sensibilidad:  $pD = 4,2$

Acción que ejerce BFDS sobre algunos compues-  
tos de hierro (III).

El precipitado de hidróxido férrico es insoluble en BFDS, incluso en caliente.

El carbonato férrico se disuelve en BFDS obteniéndose una solución de color amarillo anaranjado.

El sulfuro de hierro (III) es insoluble en BFDS a temperatura ambiente pero sometido a ebullición se disuelve por formación del complejo rojo BFDS-Fe(II).

Al adicionar BFDS sobre el complejo azul de ferrocianuro férrico, en principio no se observa reacción, si bien a medida que transcurre el tiempo (30 minutos) va adquiriendo tonalidad violeta que al cabo de 24 horas es de color rojo oscuro.

El complejo rojo de sulfocianuro férrico es estable frente a BFDS.

El complejo rojo que forma el hierro (III) con el ión acetato, se destruye con BFDS dando lugar a una coloración amarilla.

## B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla XI se exponen los resultados obtenidos acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones generales de hierro (III).

Se observa que BFDS enmascara la mayoría de las reacciones del ión férrico, excepto las que tienen lugar con hidróxido sódico, amoníaco y sulfocianuro.

Este enmascaramiento, no sólo se debe a la estabilidad del complejo BFDS-Fe(III) sino a la tendencia a formarse el complejo rojo BFDS-Fe(II) debido a su gran estabilidad y al carácter reductor que presentan los reactivos generales para efectuar la reducción producida de hierro (III) a hierro (II) o bien a la formación de posibles complejos ternarios.

### Interpretación.

De acuerdo con los resultados experimentales, puede admitirse la existencia de un complejo amarillo-anaranjado de BFDS-Fe(III) inestable frente a los reactivos generales de hierro (III).

La reacción probable es:

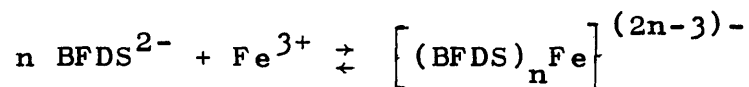


TABLA XI

ENMASCARAMIENTO DE HIERRO (III)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
ClH 2M	No se observa reacción	-
NaOH 2M	A partir de pH=9,5 se enturbia, y por ebullición precipita pardo	$\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
NH <sub>4</sub> OH 2M	Se intensifica el color amarillo anaranjado; con dificultad y a ebullición precipita pardo	$\left[ +Q \rightarrow +\text{Fe}(\text{OH})_3 \right]$
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción (pH=9); sometida la disolución a ebullición precipita pardo.	$\left[ +Q \rightarrow +\text{Fe}(\text{OH})_3 \right]$
SH <sub>2</sub>	Reduce al ión férrico a ferroso, originándose el complejo rojo BFDS-Fe <sup>+2</sup> . A cualquier pH.	$\text{Fe}(\text{BFDS})_3^{4-}$
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> 0,5M	Se origina color violeta que evoluciona al cabo de 24 horas a rojo oscuro.	Fe(III)-BFDS- -Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (*)
SCNK 0,5M	Color rojo en medios ácidos y alcalinos (ClH, AcH y NH <sub>4</sub> OH)	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$
AcNa 0,5M	Se intensifica el color amarillo (pH=5)	Fe(III)- -BFDS-Ac <sup>-</sup> (*)
PO <sub>4</sub> Na <sub>3</sub> 0,5M	Palidece el color amarillo anaranjado (pH<7)	Fe(III)-BFDS- -PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (*)
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	Coloración rosa, que por ebullición se intensifica el color	BFDS-Fe(III)- -C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (*)
CN Na 2M	La disolución adquiere color verde oscuro, que sometida a ebullición pasa a rojo	Fe(III)-BFDS-CN <sup>-</sup> $\left[ +Q \rightarrow \text{Fe}(\text{BFDS})_3^{4-} \right]$ (*)
FNa 0,5M	Coloración rosa (pH=2,5)	BFDS-Fe(III)-F <sup>-</sup> (*)

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

[\*] El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.



### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

De los espectros obtenidos frente a blancos (Fig. 20 a) donde se muestran los más representativos, parece deducirse que existen variaciones en cuanto a la forma del espectro, a la posición de las bandas de absorción y a la magnitud de las absorbancias. A pH 3,0 aparecen tres bandas, la primera estrecha con el máximo valor de absorbancia a 250 nm, la segunda más ancha ubicada en la zona de 300 a 340 nm, algo menos intensa que la anterior, y, por último, la tercera más débil, presenta su máximo de absorción a 380 nm.

A pH 6,0 el máximo correspondiente a 250 nm desaparece y se obtiene en su lugar un mínimo; la banda de absorción a 300 - 340 nm se intensifica enormemente, con el máximo valor de absorbancia a 325 nm.

A pesar de la intensidad que presenta la banda a 325 nm las medidas son poco precisas debido, a las absorbancias tan grandes que presentan reactivo y complejo.

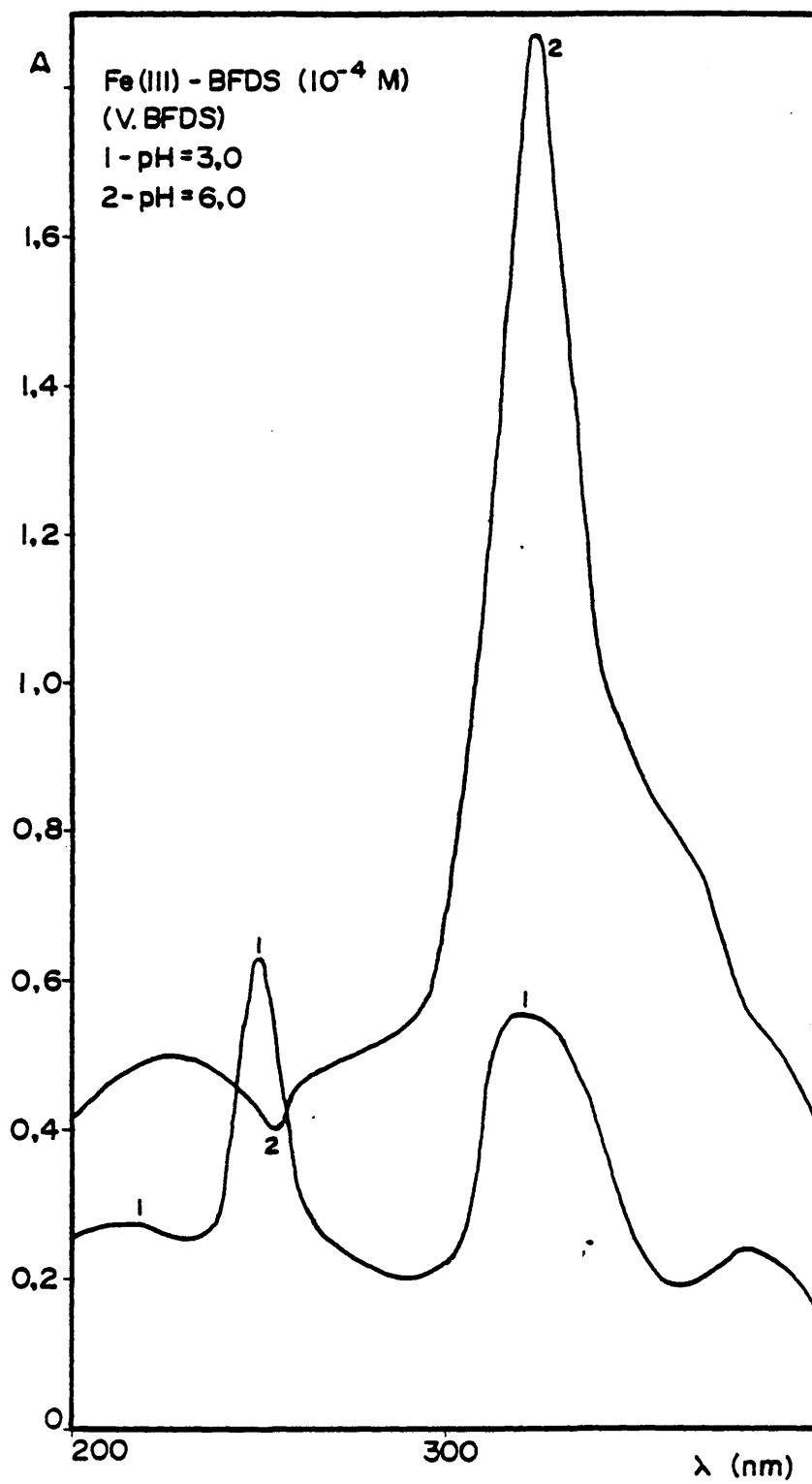


Fig. 20 a

Debido al color amarillo pálido del posible complejo de Fe(III)-BFDS responsable de estos máximos de absorban-  
cia, no se observan bandas de absorción en la re-  
gión visible a partir de 400 nm.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El estudio de la influencia que ejerce la variación del pH sobre la formación del posible complejo Fe(III)-BFDS se muestra en la Fig. 20 b. En ella se observa que a  $\lambda = 250$  nm, el máximo valor de absorban-  
cia se obtiene a pH 3-4, a valores superiores de pH 4 la banda de absorción sufre un efecto hipocrómico.

En la gráfica obtenida a  $\lambda = 325$  nm, se observa que al disminuir la acidez ( $2 < \text{pH} < 6$ ), la banda de absor-  
ción sufre un efecto hipercrómico a  $\text{pH} > 6$  disminuye en intensidad.

#### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo se puede deducir que la especie iónica del ligando que reacciona dando lugar a la formación del complejo a pH 3,0 es  $\text{BFDSH}^-$ , como a estos valores de pH, el ión Fe(III) existe en solución como  $\text{Fe}^{3+}$ , el posible me-  
canismo de reacción debe ser:

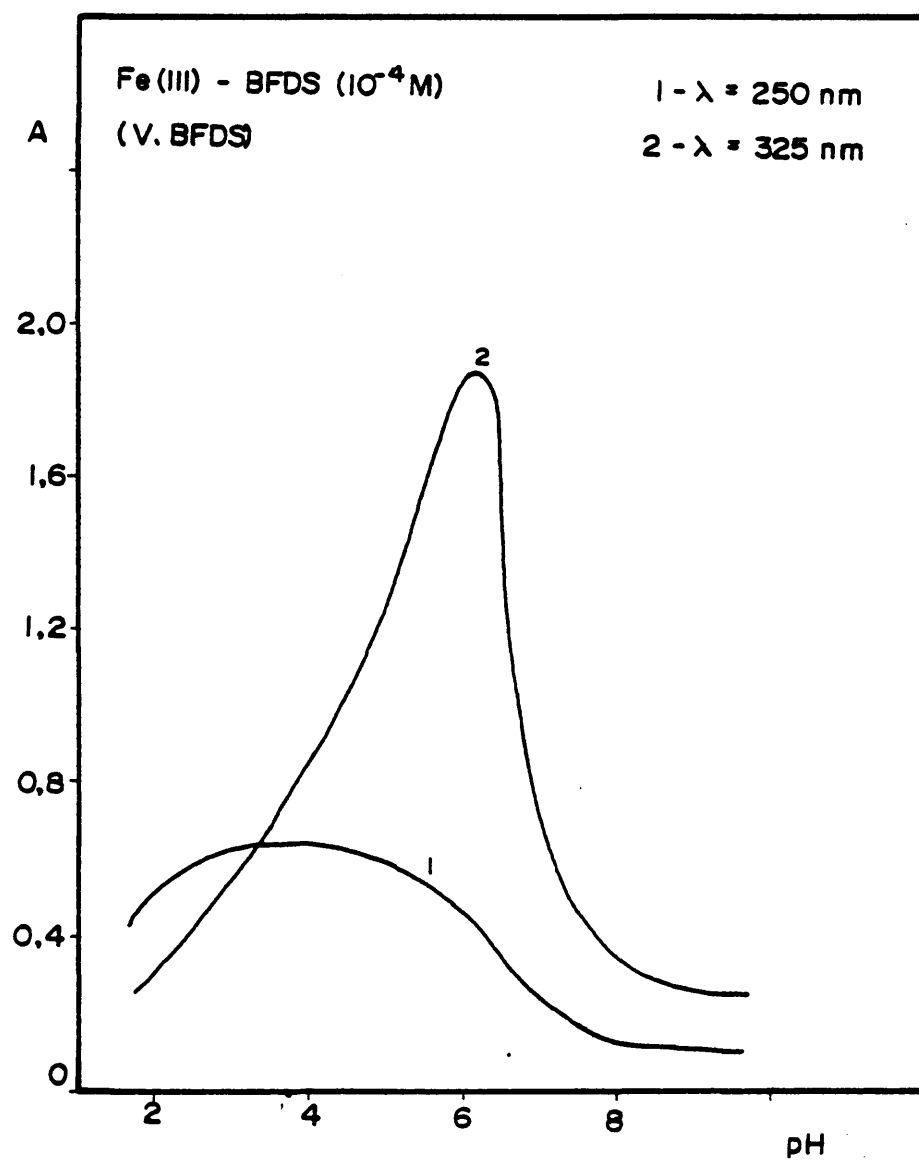
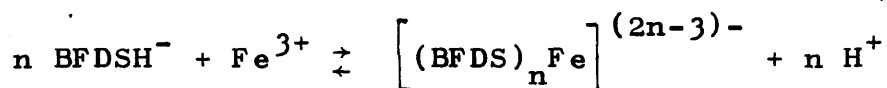
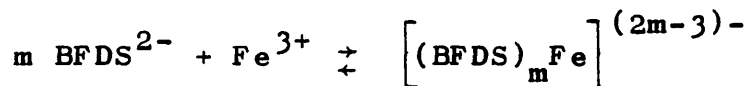


Fig. 20 b



A pH 6,0 el reactivo existe en solución con  $\text{BFDS}^{2-}$  por lo que la reacción que debe tener lugar será:



A través de todo lo expuesto, se puede admitir la existencia de uno o más complejos de Fe(III)-BFDS, cuya composición dependerá del pH.

A pH 3,0 se forma un complejo con el máximo valor de absorbancia a  $\lambda = 250 \text{ nm}$ . La especie de reactivo que entra a formar parte del posible complejo es  $\text{BFDSH}^-$ .

A pH 6,0 el complejo formado, presenta un máximo de absorción a 325 nm. La especie de reactivo que interviene en su formación es  $\text{BFDS}^{2-}$ .

A pH superiores a 8, el complejo no se forma o presenta notable inestabilidad.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 250 y 325 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,0 y 6,0 respectivamente.

El método que se ha llevado a cabo es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta y como ya se ha indicado ha sido necesario efectuar las medidas frente al reactivo.

#### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de ligando  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de hierro (III), los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 21 a y b.

A pH 3,0 y  $\lambda = 250$  nm, se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ . Cuando la concentración de catión es igual o mayor a la de reactivo, se origina turbidez, posiblemente debido a la formación de un monoquelato insoluble.

A pH 6,0 y  $\lambda = 325$  nm se obtienen también dos tramos rectos que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ .

La existencia de bisquelatos de hierro (III) está de acuerdo con la literatura (2) para homólogos de BFDS.

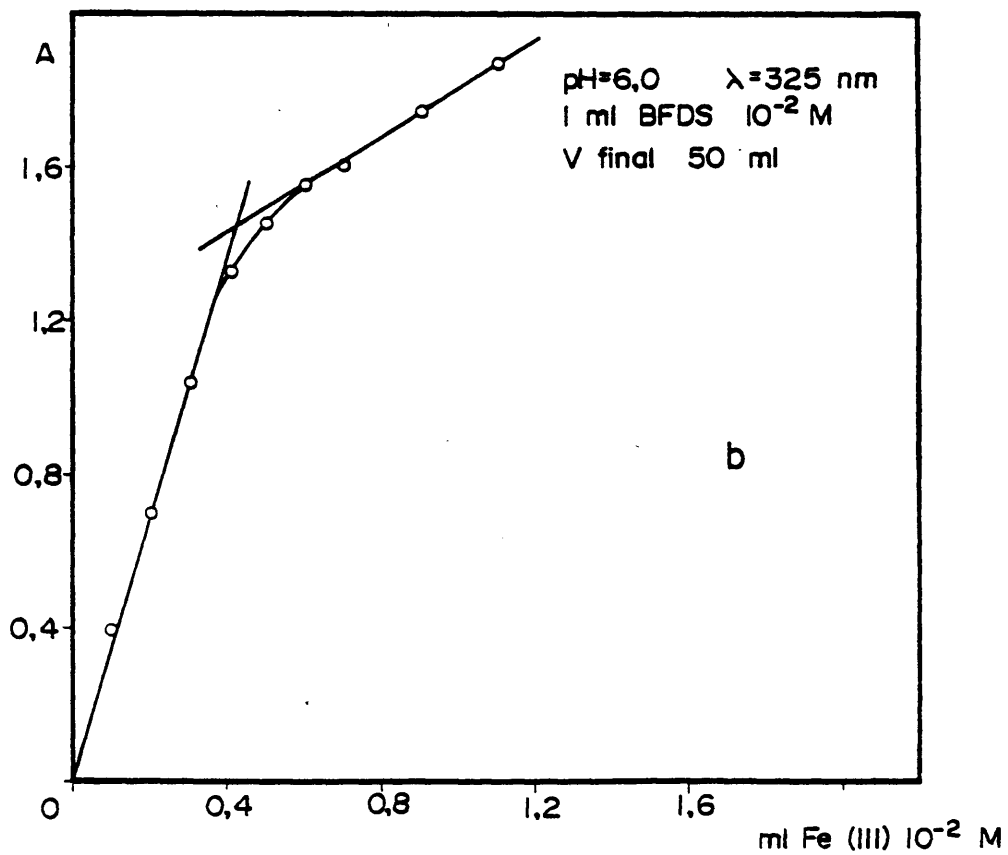
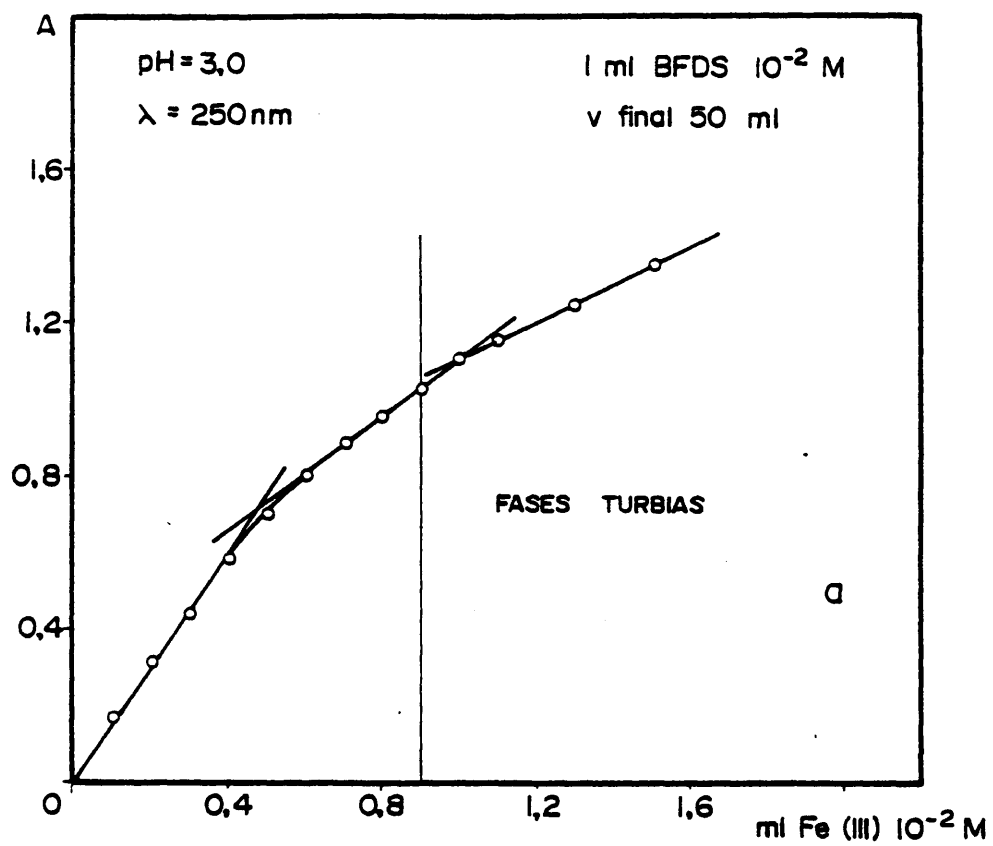


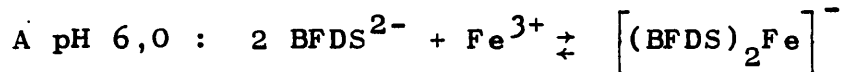
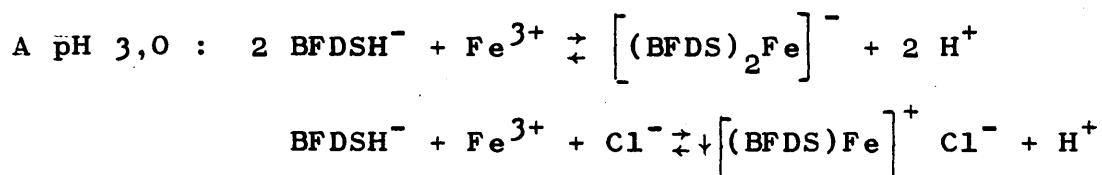
Fig. 21

### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un bisquelato a pH 3,0 con el máximo valor de absorbancia a 250 nm y de un monoquelato insoluble a ese mismo pH.

A pH 6,0 el bisquelato formado, presenta el máximo de absorción a 325 nm.

Las reacciones que posiblemente tienen lugar son:



A pH 3,0 y  $\lambda = 250 \text{ nm}$ , (Fig. 21 a), el primer tramo correspondiente a la formación creciente del bisquelato, tiene una pendiente dada por la absortividad molar  $\epsilon = 7500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .

El valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado, se calcula según el método del grado de disociación:

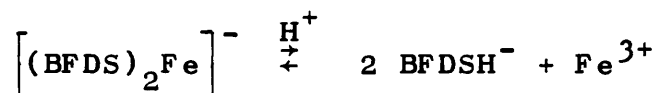
El punto de corte de las dos rectas tiene una absorbancia  $A_1 = 0,72$  que sería la que correspondería al



complejo si éste no estuviera disociado. Al estar disociado, su absorbancia es  $A_2 = 0,69$ , la diferencia entre los dos valores corresponde a la fracción disociada o grado de disociación.

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,03}{0,72} \times 100 = 4,2 \%$$

La reacción de equilibrio del bisquelato en solución a pH 3,0 será:



Si el bisquelato no estuviera disociado, tendría una concentración en el equilibrio  $C_0 = 0,48 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ ; ahora bien, como está disociado su concentración será  $C_0(1-\alpha)$ , por tanto la constante global aparente de disociación a 20 °C, vendrá dada por la expresión:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,48 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,042^3}{1 - 0,042} = 2,5 \times 10^{-12}$$

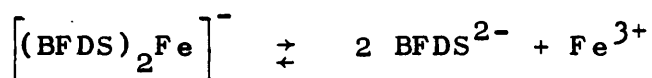
$$\text{pK} = 11,6$$

A pH 6,0 y  $\lambda = 325 \text{ nm}$ , la pendiente de la primera recta que corresponde a la formación creciente del complejo, tiene un valor dado por la absortividad molar  $\epsilon' = 17500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$ , la segunda recta de pendiente más suave ( $\epsilon = 1722 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$ ) corresponde al exceso de hierro (III).

El grado de disociación a 20 °C será:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{1,44 - 1,34}{1,44} \times 100 = 6,9 \%$$

La reacción de disociación del bisquelato será:



por consiguiente la constante global aparente de disociación será:

$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,41 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,07^3}{1 - 0,07} = 9,4 \times 10^{-12}$$

$$\text{pK}' = 11,1$$

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones de hierro(III) comprendidas entre 1,1 y 3,4 ppm a los dos pH.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml; y variando la concentración de catión de 0,05 a 0,5 ml de Fe(III)  $10^{-2}$  M; las absorbancias se midieron a 250 nm para pH 3,0 y a 325 nm para pH 6,0.

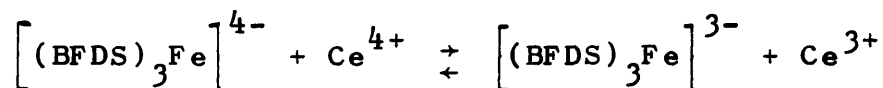
## G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forman dos complejos de estequiometría  $M/L = 1/2$  y  $1/1$ , el segundo insoluble. La absorptividad del bisquelato es  $\epsilon = 7500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a pH 3,0 y temperatura ambiente del orden de 20 °C un 4,2 %, tiene por tanto una constante global aparente de disociación, dada por su  $pK = 11,6$ .
- A pH 6,0 la absorptividad molar del bisquelato es de  $\epsilon' = 17500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El grado de disociación de este complejo a 20 °C es de 6,9 % y el valor de la constante global aparente de disociación,  $pK' = 11,1$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple entre 1,1 y 3,4 ppm de Fe(III) en los dos casos y para una concentración de reactivo de 107 ppm.
- A pesar de que el hierro (III) forma con BFDS un complejo verde oscuro de estequiometría  $M/L = 1/3$  (6 y 7), se ha comprobado experimentalmente que éste no se forma cuando reacciona Fe(III) directamente con BFDS, únicamente se obtiene cuando se oxida con Ce(IV) en medio ácido fuerte ( $\text{ClH}$ ,  $\text{ClO}_4\text{H}$ ,

NO<sub>3</sub>H ó SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>) el trisquelato rojo de Fe(II)-BFDS.

La reacción será la siguiente:



lo que está de acuerdo con la bibliografía para homólogos de BFDS (2).

#### ESTUDIO DEL SISTEMA Fe(III)-BFDS/Fe(II)-BFDS COMO INDICADOR EN VALORACIONES REDOX.

Para realizar este estudio, se ha procedido al cálculo del potencial aparente del sistema, empleando como oxidantes Ce(IV) y Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> en distintos medios ácidos ClH, ClO<sub>4</sub>H, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>H, a distintos pH, si bien con este último se ha comprobado que a pH muy bajos el NO<sub>3</sub>H es lo suficientemente oxidante para que tenga lugar la oxidación del  $\left[ (\text{BFDS})_3\text{Fe} \right]^{4-}$  a  $\left[ (\text{BFDS})_3\text{Fe} \right]^{3-}$  sin necesidad del empleo de otro oxidante. En todos los casos se han empleado 10 ml de complejo ferroso diluidos a 20 ml de solución final, y se ha valorado con un oxidante 10 veces más concentrado para evitar cálculos de corrección de potenciales por dilución; se ha controlado la fuerza iónica añadiendo a cada caso cantidad suficiente de ClNa para que ésta sea igual a 0,1 M.

En los medios SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, ClH y ClO<sub>4</sub>H, las pruebas

experimentales demuestran que el sistema Ce(IV)/Ce(III) da mejores resultados como sistema valorante, las valoraciones son más rápidas y los saltos de potencial mucho más apreciables.

En el diagrama  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} - \text{pH}$  (Fig. 22) se han representado los valores experimentales de los potenciales normales aparentes obtenidos, empleando como sistema valorante Ce(IV)/Ce(III) para concentraciones de complejo ferroso de  $10^{-2}$  M y  $10^{-3}$  M. Los resultados cuando se emplean concentraciones de  $10^{-2}$  en medio  $\text{ClO}_4\text{H}$  (1,04 V) y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1,05 V) están de acuerdo con los encontrados por BLAIR y DIEHL (1,01 V y 1,09 V, respectivamente) (1), siendo más alto el valor del potencial normal aparente en medio  $\text{SO}_4\text{H}_2$  para un mismo pH. De igual manera los resultados obtenidos para concentración  $10^{-3}$  M de  $[(\text{BFDS})_3\text{Fe}]^{4-}$  son concordantes con los obtenidos por PANTANI y CIANTELLI (7) en los medios  $\text{ClO}_4\text{H}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a distintos pH; sin embargo en nuestro trabajo se llega a la conclusión de que en medio  $\text{ClH}$  los potenciales normales aparentes son superiores a los obtenidos en los otros dos medios.

En el estudio del sistema Fe(III)-BFDS/Fe(II)-BFDS como indicador en valoraciones redox, se han utilizado como sistemas oxidantes Ce(IV),  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , y como sistemas reductores Hg(I), Fe(II), Sn(II),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , As(III), Tl(I) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las pruebas experimentales se han

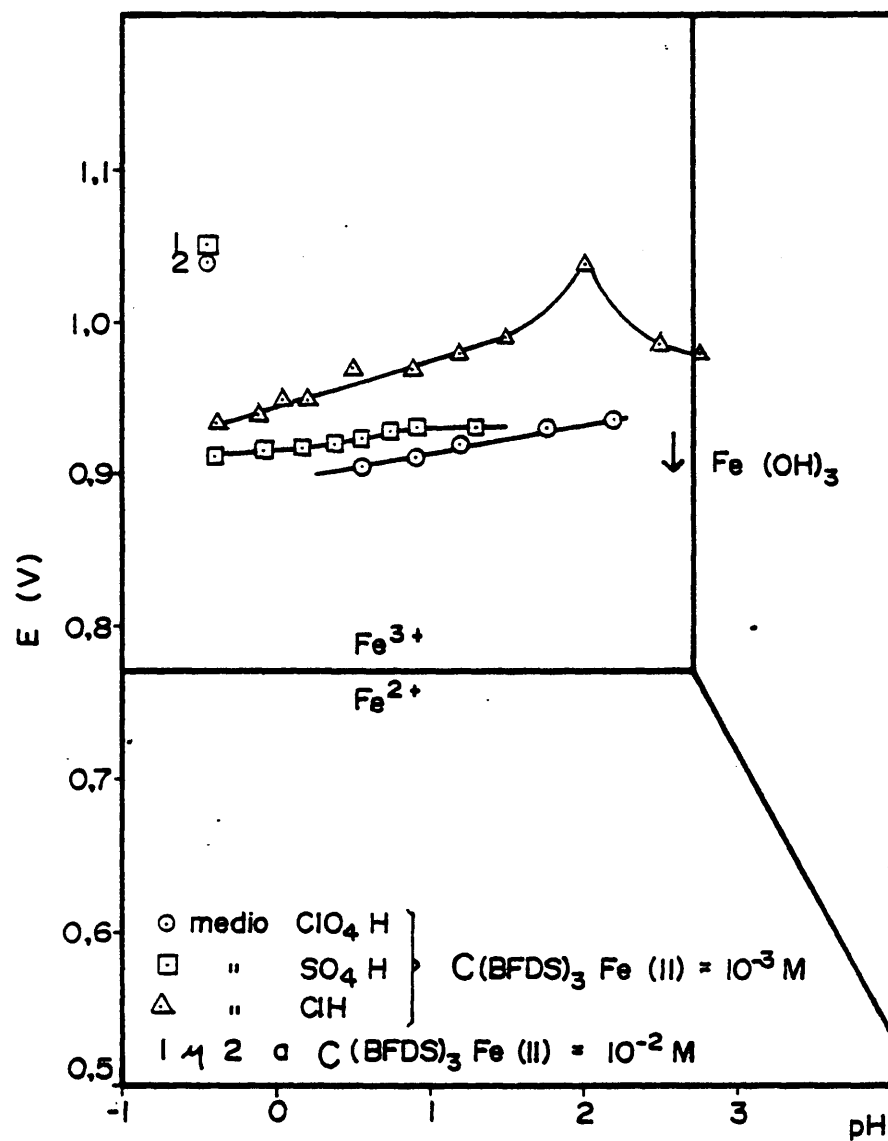


Fig. 22

realizado por métodos volumétricos visuales, excepto en algunos casos que se ha hecho el estudio por métodos potenciométricos. Se ha observado que los sistemas oxidantes  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{IO}_4^-$ , son muy lentos para este tipo de indicador, por lo que el estudio se ha realizado teniendo en cuenta preferentemente los sistemas  $\text{Ce(IV)}$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . De todas las valoraciones estudiadas, se ha considerado positivo el empleo del complejo ferroso como indicador redox, en los casos:  $\text{Ce(IV)}/\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{Ag}^+)/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{Ag}^+)/\text{Fe(II)}$ , llegando a las siguientes conclusiones:

- El sistema oxidante  $\text{Ce(IV)}$  es el más eficaz en las valoraciones utilizando  $\text{Fe(III)-BFDS}/\text{Fe(II)-BFDS}$  como indicador redox.
- Las valoraciones con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  son poco precisas debido a que son muy lentas.
- De los sistemas reductores estudiados, el  $\text{Fe(II)}$  es con el que se obtienen mejores resultados.
- El complejo  $\left[(\text{BFDS})_3\text{Fe}\right]^{4-}$  es idóneo como indicador en las valoraciones cerimétricas de  $\text{Fe(II)}$ .

## COBALTO (II)

De configuración electrónica  $d^7$ , forma complejos octaédricos con ligandos hexadentados, en los que cinco de los electrones 3  $d$  están situados en los orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) y los otros dos en los orbitales  $e_g$  (uno en cada uno de los orbitales  $d_{x^2}$  y  $d_{z^2}$ ). Aunque los electrones de los orbitales  $e_g$  tienden a la formación de enlaces muy débiles entre el metal y los ligandos, este tipo de complejos de cobalto (II) suelen aproximarse a una estructura de octaedros regulares.

El cobalto (II) forma también complejos muy estables con estructura tetraédrica (en mayor número que cualquier otro metal de transición) con ligandos mono-bi e incluso tetradentados (uniéndose en este caso a dos grupos aniónicos cargados y dos grupos sin cargar). Esto es debido, en parte, al hecho de que la energía de estabilización del campo de los ligandos en los sistemas electrónicos  $d^7$  para un ligando de campo débil no difiere mucho entre la configuración tetraédrica ( $1,2\Delta$ ) y la octaédrica ( $0,8\Delta$ ). Si se le asigna a  $\Delta$  en el complejo tetraédrico el valor cuatro novenos del  $\Delta$  en el complejo octaédrico, esta suposición nos conduce a considerar a este último tipo de configuración con una energía de estabilización del campo de los ligandos ligeramente mayor (30). Sin embargo, esta diferencia no es suficiente para definir la tendencia de formación de complejos hacia una estructura u otra. GILL y NYHOLM (31) sugieren que el criterio seguido habitualmente de asignar estructura tetraédrica a los complejos azules de  $Co(II)$  y octaédrica a los rosa o violeta no es muy digno de confianza y dan como más clara discriminación el que la intensidad de las bandas de absorción de los espectros de los complejos tetraédricos son cien veces más intensas que en los octaédricos.

Debido a que existe sólo una pequeña diferencia entre las estabilidades de complejos octaédricos y tetraédricos en el caso de los complejos de  $Co(II)$ , existen varios casos en los cuales se conocen los dos tipos con el mismo ligando y ambos pueden llegar a estar en equilibrio (32).



#### A) REACCION.

En medio ácido ( $\text{pH}=3-4,5$ ) se forma un precipitado blanco cuando el reactivo está en relación molar 1:1 al catión. Este precipitado es soluble en medios ácidos, en álcalis fuertes y en exceso de reactivo.

Cuando el cobalto (II) reacciona con un exceso de BFDS, se origina un complejo amarillo intenso, estable al calor (temperatura de ebullición) y al tiempo (4 horas); en medio alcalino se intensifica el color amarillo.

Sensibilidad: pD del precipitado = 3,5  
pD del complejo = 4,6 ( $\text{pH}=2$ )  
pD del complejo = 4,9 ( $\text{pH}=13$ )

#### Composición y Estequiometría del precipitado.-

Tratado con ácido clorhídrico 2M, se disuelve el precipitado. En esta disolución se identifica cobalto (II) por formación de un precipitado azul con mercuritiocianato amónico y cinc (II) y se comprueba la existencia de BFDS con ión ferroso.

Al estudiar su estequiometría, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo:catión.

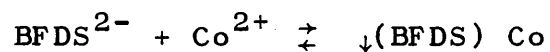
### Propiedades del precipitado.

- a) Sometido a ebullición se disuelve, pero al enfriar reprecipita.
- b) Se disuelve en exceso de reactivo, dando lugar a una coloración amarilla intensa.
- c) El precipitado se disuelve con dificultad en ácidos minerales  $\text{ClH } 2\text{M}$ ,  $\text{NO}_3\text{H } 2\text{M}$  ó  $\text{SO}_4\text{H}_2 2\text{M}$  a temperatura ambiente; la disolución es total en caliente.
- d) Es soluble en carbonato sódico o hidróxido sódico  $2\text{M}$ , con coloración amarilla intensa; con hidróxido amónico se disuelve con dificultad, por calefacción la disolución es total.

### Interpretación.

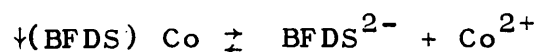
- a) Especie que origina el precipitado.

Dado el pH de precipitación y que al parecer la reacción tiene lugar en relación molar 1:1, se puede escribir como el monoquelato:



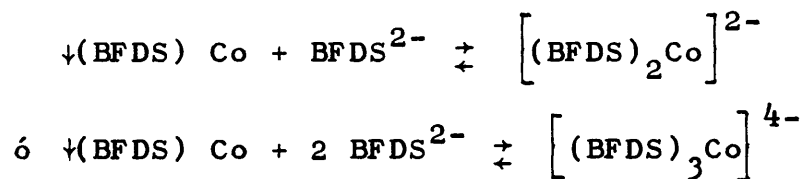
- b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del equilibrio siguiente:



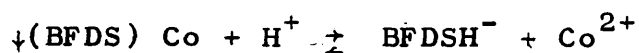
c) Solubilidad en exceso de reactivo.

La causa es la formación de bis o trisquelatos:



d) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión":



e) Solubilidad en medio alcalino.

Es debido a que los complejos de Co(II)-BFDS son más estables en medio alcalino que el precipitado.

Comportamiento de BFDS frente a diferentes compuestos de cobalto (II).

Al adicionar un exceso de BFDS sobre compuestos de cobalto (II), se han hecho las siguientes observaciones:

- a) Los precipitados de hidróxido y sales básicas de cobalto (II), se disuelven con dificultad en BFDS a temperatura ambiente, por acción del calor la disolución es total con color amarillo intenso.

- b) El complejo amoniacal, se destruye con BFDS, en caliente por formación del complejo amarillo BFDS-Co(II).
- c) El cianuro de cobalto (II) se disuelve fácilmente en BFDS; no se observa reacción alguna si sobre el complejo cianurado de cobalto (II) se adiciona BFDS.
- d) El complejo azul intenso de tiocianato-cobalto(II) se destruye con BFDS.
- e) El precipitado azul intenso de mercuritiocianato de cobalto (II) es insoluble en BFDS, al igual que el precipitado negro de sulfuro.

#### Conclusión.

El cobalto (II) puede formar especies insolubles como monoquelatos o especies solubles como bis o trisquelatos, siendo éstos estables en medio ácido y alcalino.

#### B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados se exponen en la Tabla XII; se puede observar que BFDS enmascara las reacciones generales de cobalto (II) excepto la que tiene lugar con ácido sulfhídrico en medio alcalino.

TABLA XII

ENMASCARAMIENTO DE COBALTO (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Se intensifica el color amarillo	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	Con ácido sulfhídrico en medio alcalino, la disolución se oscurece con precipitado negro en suspensión	↓ SCo
CNK 2M	Palidece el color amarillo	(*) BFDS-Co(II)-CN <sup>-</sup>
SCNK 0,5M	No se observa reacción	-
g(SCN) <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> Zn	No se observa reacción	-
1 nitroso- -2 naftol 0,5 %	No se observa reacción	-

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M en 50 ml respectivamente.

Los espectros se han obtenido frente al reactivo; los más representativos se muestran en la Fig. 23 a. Puede observarse que existen variaciones en cuanto a la forma del espectro, a la posición de los picos de las bandas de absorción, así como en la intensidad de los mismos.

En medio ácido, pH 4, se obtienen dos máximos, uno muy intenso a 250 nm y otro más débil a 320 nm; a partir de 345 nm, el posible complejo, responsable de estas bandas es hipocrómico respecto al reactivo.

En medio alcalino, pH 11-12, el máximo de absorción a 250 nm desaparece y en su lugar se obtiene un mínimo; la banda próxima a 320 nm se intensifica enormemente con máximo de absorción a 325 nm ( $A > 2$ ).

A pesar de que los máximos de absorción obtenidos a 250 nm y 325 nm, son muy intensos, las medidas son poco precisas debido a las bandas de absorción tan

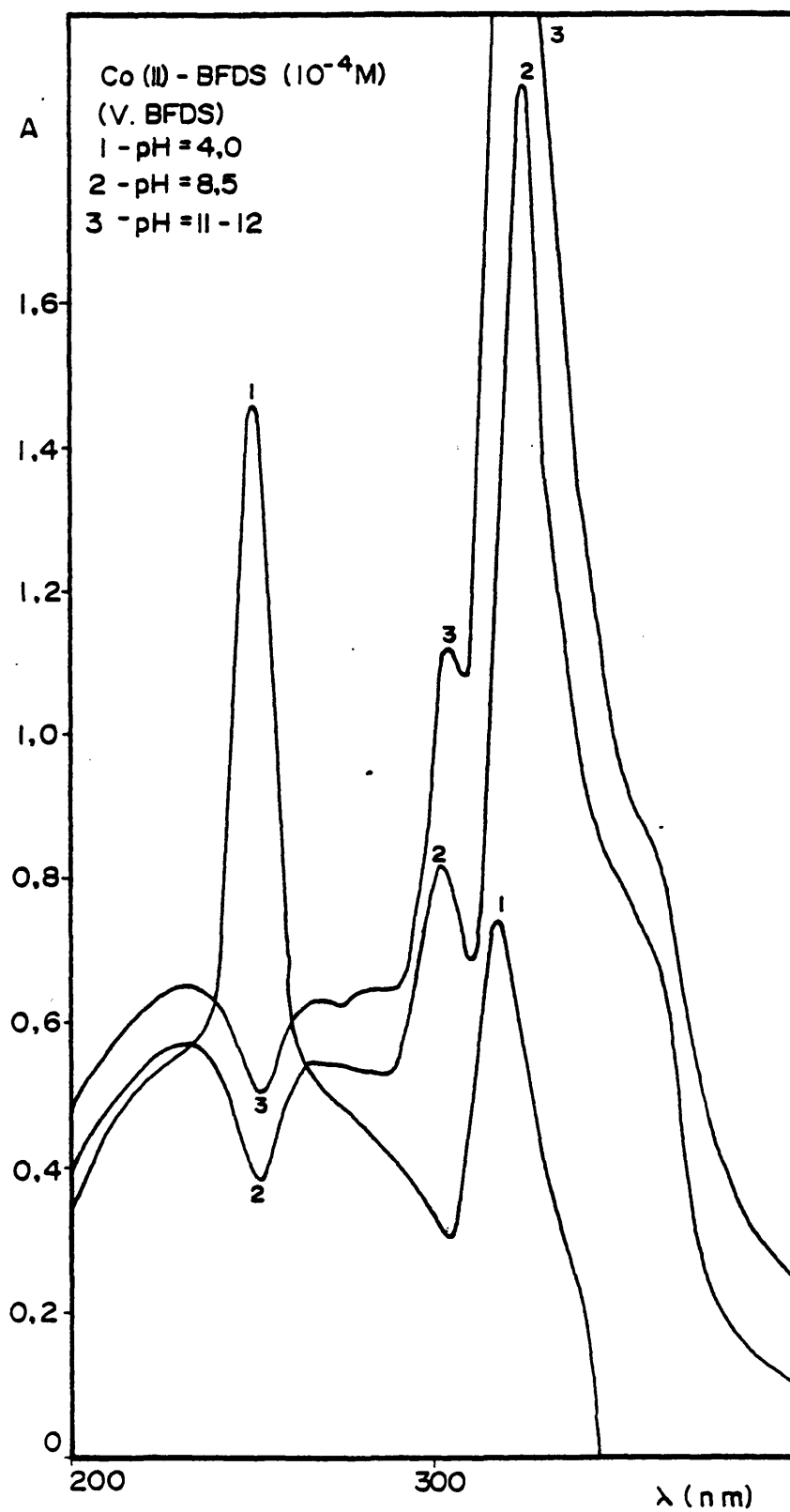


Fig. 23 a

intensas que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El efecto que la variación de pH tiene sobre la formación de los complejos de Co(II)-BFDS, se muestran en la Fig. 23 b.

En la gráfica obtenida a  $\lambda = 250$  nm se observa un aumento progresivo de la absorbancia hasta pH 4 y de pH 4 a 6 disminuye bruscamente.

Como se puede observar a medida que disminuye la acidez ( $0 < \text{pH} < 5$ ), la banda de máximo a 325 nm se intensifica; de pH 5 a 6,5 la absorbancia aumenta bruscamente y a  $\text{pH} > 6,5$  sigue aumentando aunque de manera más moderada.

#### Interpretación de los resultados.

El Co(II), se encuentra en solución a  $\text{pH} < 7,6$  como  $\text{Co}^{2+}$ . A  $\text{pH} > 7,6$  comienza la precipitación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

De acuerdo con los valores de pK del reactivo la especie que existe en disolución a  $\text{pH} < 5$  es  $\text{BFDSH}^-$  y a  $\text{pH} > 5,5$  es  $\text{BFDS}^{2-}$ .



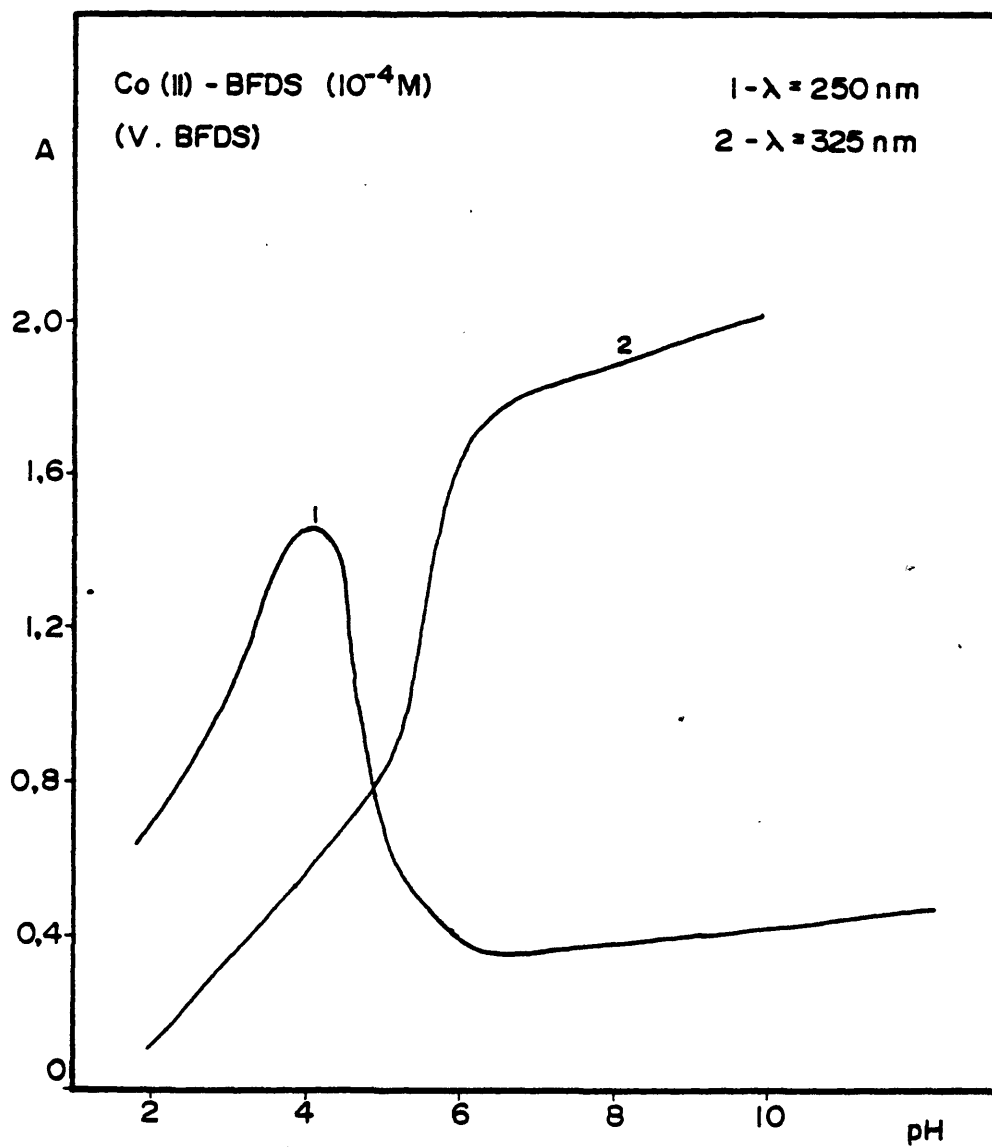
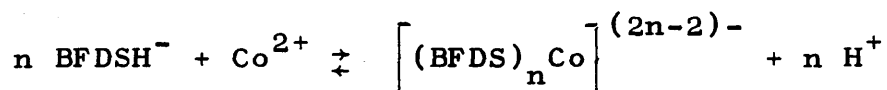
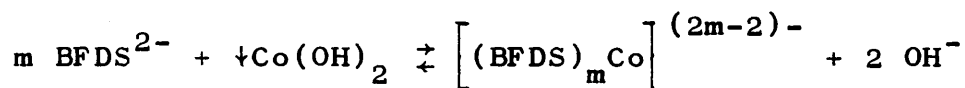


Fig. 23 b

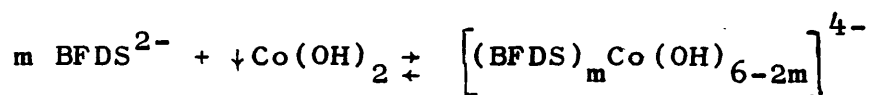
Teniendo en cuenta estos hechos, la reacción que tiene lugar a pH 4, se puede escribir como:



En medio alcalino, el hidróxido de cobalto (II) se disuelve en BFDS para formar el complejo:



o bien:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH<sub>4</sub> se forma un complejo con máximos de absorción a 250 nm; la especie del reactivo que interviene en la reacción es BFDSH<sup>-</sup>; el pH óptimo de formación es 4.
- A pH<sub>5,5</sub> la especie predominante del reactivo es BFDS<sup>2-</sup>, el pH óptimo de formación es 12; el posible complejo a este pH, presenta su máximo valor de absorbancia a 325 nm.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 250 y 325 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 4,0 y 12,0 respectivamente.

El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas por las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta.

##### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo ( $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml a pH 4,0 y  $\lambda = 250$  nm y de  $10^{-4}$  M en 50 ml a pH 12,0 y  $\lambda = 325$  nm) y variando la concentración de cobalto (II). Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 24 a y b.

A pH 4,0 y  $\lambda = 250$  nm se obtienen tres tramos rectos de distinta pendiente, que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/3$  y  $1/2$ .

En la gráfica a pH 12,0 y  $\lambda = 325$  nm, se observan dos rectas que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ .

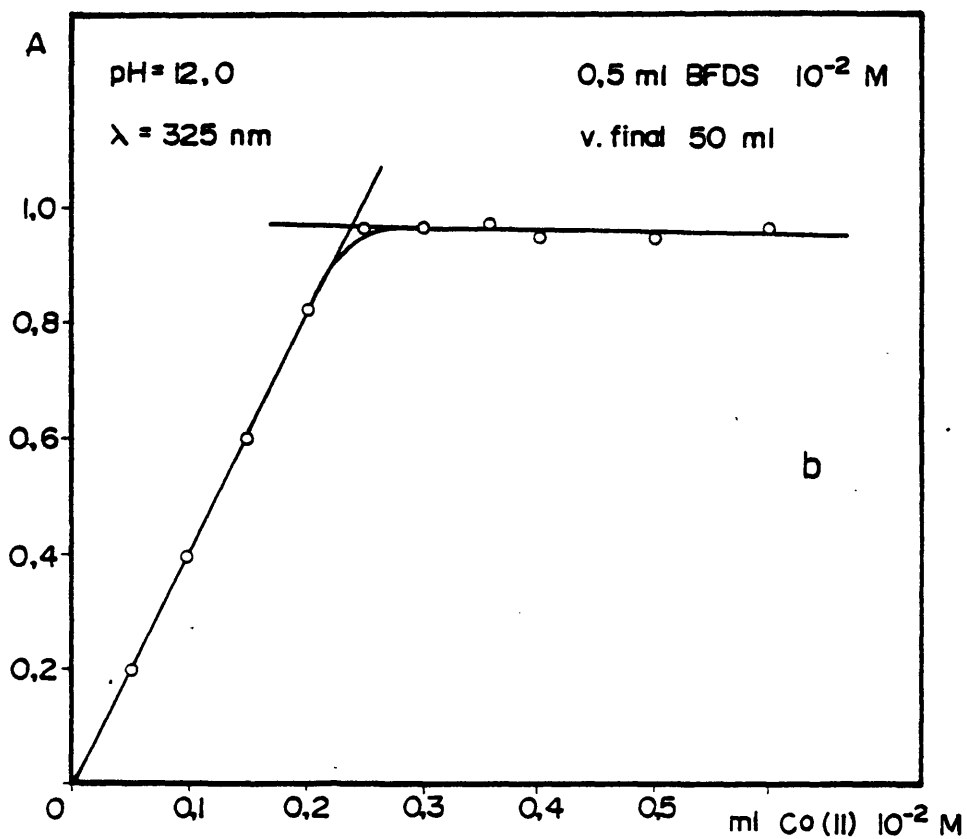
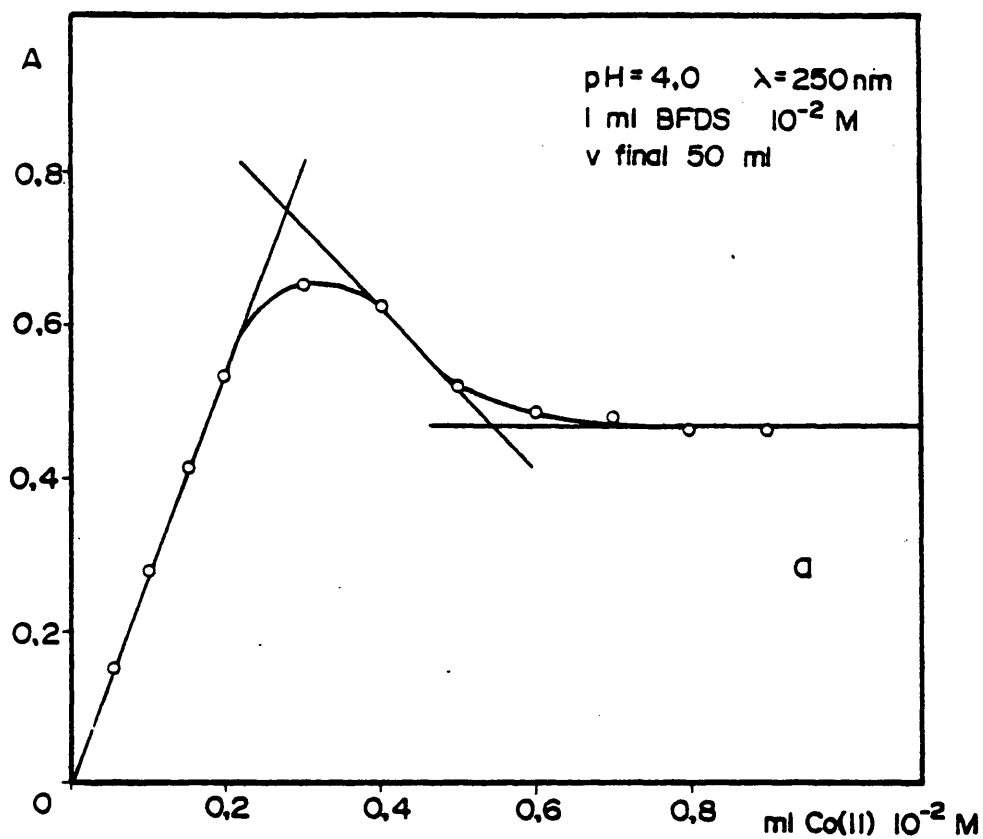
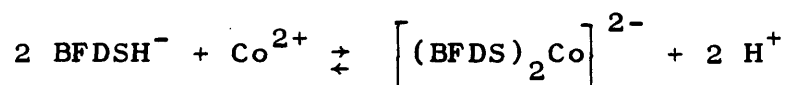
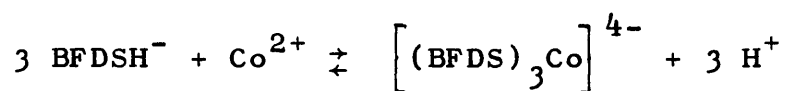


Fig. 24

### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos, mostrados en la Fig. 24 a, a pH 4,0 y  $\lambda = 250$  nm, dan prueba inequívoca de la formación de un trisquelato amarillo pálido y de un bisquelato amarillo más intenso.

Las reacciones que posiblemente tienen lugar son:

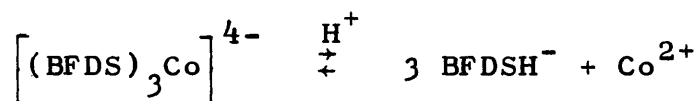


La pendiente del primer tramo recto, correspondiente a la formación creciente del trisquelato, tiene un valor, dado por la absortividad molar de  $\epsilon = 13500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; la segunda recta de pendiente negativa, corresponde al equilibrio entre tris y bisquelato.

La absorbancia en el punto de corte de las dos primeras rectas, tiene un valor  $A_1$  de 0,75, perteneciente al complejo si no estuviera disociado; disociado le corresponde una absorbancia  $A_2 = 0,65$  luego el grado de disociación,  $\alpha$ , tiene un valor de 20 °C de:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,1}{0,75} \times 100 = 13,3 \%$$

La reacción de equilibrio del complejo, en disolución, viene dada por:



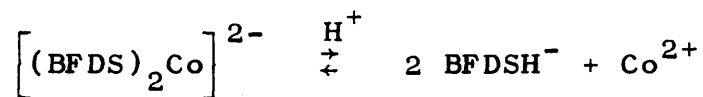
La concentración del complejo antes de la disociación es  $C_0 = 0,28 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ . La concentración del complejo disociado es  $C_0(1-\alpha)$ . Luego la constante global aparente de disociación tendrá un valor:

$$K = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1-\alpha} = \frac{27(0,28 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,13^4}{1 - 0,13} =$$

$$= 1,7 \times 10^{-15}$$

$$\text{pK} = 14,8$$

El bisquelato formado a ese mismo pH, está disociado a 20 °C un 6 %. La reacción de disociación del bisquelato en el equilibrio será:



Por consiguiente, su constante global aparente de disociación:

$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,50 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,06^3}{1 - 0,06} =$$

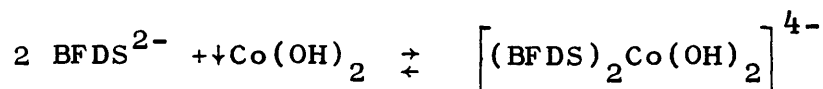
$$= 9,2 \times 10^{-12}$$

$$\text{pK}' = 11$$

A pH 12,0 y  $\lambda = 325 \text{ nm}$ , se obtiene un único complejo de estequiometría M/L = 1/2, posiblemente formado mediante la reacción:



o bien



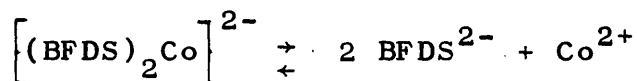
La pendiente de la primera recta, que corresponde a la formación creciente del bisquelato amarillo, tiene un valor dado por la absorptividad molar,

$$\epsilon'' = 20334 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l.}$$

El grado de disociación de este complejo a 20 °C será:

$$\alpha'' = \frac{A_1'' - A_2''}{A_1''} \times 100 = \frac{0,98 - 0,95}{0,98} \times 100 = 3 \%$$

La reacción de equilibrio del bisquelato en disolución vendrá dada por:



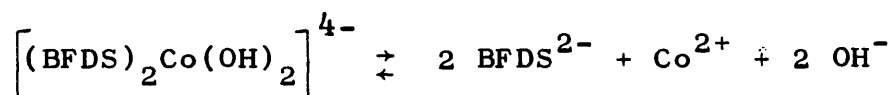
y la constante global aparente de disociación será:

$$K'' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4 (0,24 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,03^3}{1 - 0,03} =$$

$$= 2,6 \times 10^{-13}$$

$$\text{pK}'' = 12,6$$

o bien sí:



$$K'' = 2,6 \times 10^{-17} \quad \text{y} \quad \text{p}K'' = 16,6$$

F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era,  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml a pH 4,0 y  $10^{-4}$  M en 50 ml a pH 12,0 y de 0,05 a 0,5 ml de Co(II)  $10^{-2}$  M en los dos casos; las absorban-  
cias se midieron a 250 y 325 nm respectivamente.

Se ha observado que existe un buen cumplimiento de esta ley para concentraciones de Co(II) comprendidas entre 0,6 y 2,4 ppm a pH=4,0 y de 0,6 a 1,8 ppm a pH=12,0.

G) CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un monoquelato insoluble en exceso de ión metálico estable desde pH 3 a pH 9.

En exceso de ligando se forman:

- A pH 4,0 dos complejos de estequiometría M/L = 1/3



y  $1/2$ . La absorptividad molar del trisquelato, tiene un valor  $\epsilon = 13500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; está disociado a temperatura ambiente del orden de 20 °C un 13,3 %. Tiene por tanto una constante global aparente de disociación dada por su  $\text{pK} = 14,8$

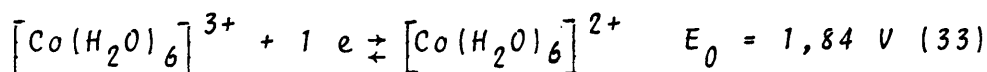
- El bisquelato formado a ese mismo pH, tiene un grado de disociación  $\alpha' = 6 \%$ ; su constante global aparente de disociación es  $\text{pK}' = 11$ .
- A pH 12,0 se obtiene también un bisquelato cuya absorptividad molar es  $\epsilon'' = 20334 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; se encuentra disociado a 20 °C un 3 % y tiene una estabilidad dada por su  $\text{pK}''$  de 12,6, o bien si el complejo es hidroxilado 16,6.
- La ley de Beer se cumple de 0,6 a 2,4 ppm a pH 4,0 y de 0,6 a 1,8 ppm a pH 12,0, para una concentración de reactivo de 107 y 53 ppm respectivamente.

### COBALTO (III)

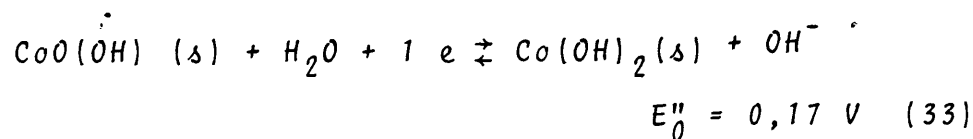
Tiene una configuración electrónica  $d^6$ . Forma complejos de estereoquímica octaédrica, diamagnéticos, con los orbitales  $t_{2g}$  llenos y los  $e_g$  vacíos.

El Co(III) muestra una especial afinidad por los ligandos con átomos de nitrógeno, como dadores electrónicos, así como por los grupos carbonilo. La mayoría de los complejos de Co(III) contienen amoníaco o aminas o bien iones halogenuro y moléculas de agua.

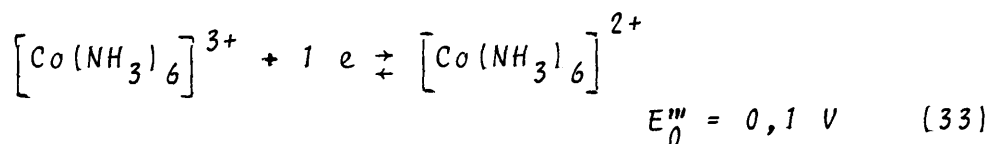
El ión  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  es inestable, dado su alto potencial normal redox, en soluciones acuosas, pues oxidaría al agua.



Sin embargo a pH alcalino su potencial normal disminuye bastante, por lo que es fácil su obtención en este medio



y su estabilización mediante complejamiento:



A) REACCION.

Cuando se adiciona BFDS a disoluciones de cobalto (II) previamente tratadas con agua oxigenada a pH 9 (tampon cloruro amónico-amoniaco) y sometidas a la acción del calor durante 3 minutos, se obtiene una coloración amarilla-miel de un posible complejo de BFDS-Co(III), estable desde pH 2 hasta 14.

Sensibilidad: pD = 5,1

Observaciones.

El precipitado negro de hidróxido de cobalto (III) es insoluble en BFDS, incluso en caliente; sin embargo la presencia de BFDS inhibe la precipitación del mismo.

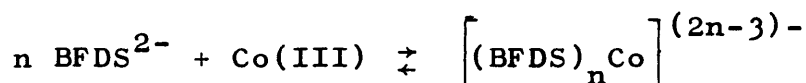
El complejo cianurado de cobalto (III) no se descompone con BFDS. Cuando se adiciona cianuro potásico a la disolución amarilla miel del complejo BFDS-Co(III), se aprecia decoloración de la disolución por formación del complejo cianurado de cobalto (III) de color amarillo más débil que el formado con BFDS.

El complejo amoniacal de cobalto (III) se destruye con BFDS por formación del complejo BFDS-Co(III).

### Interpretación.

Estos hechos permiten admitir la existencia de un complejo formado con cobalto (III) y BFDS de color amarillo miel.

La posible reacción es:



### B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Con el fin de establecer los espectros de absorción correspondientes al posible complejo de Co(III)-BFDS en función del pH, en la zona comprendida entre 200 y 700 nm, se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Las disoluciones de cobalto (III) se prepararon "in situ" por oxidación de disoluciones de nitrato de cobalto (II) con peróxido de hidrógeno y tamponando con 2 ml de solución reguladora de cloruro amónico/amoniaco 1M de pH 9,5, sometidas a la acción del calor durante 3 minutos.

Los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera pero exentos de cobalto (II) a distintos pH, presentan variaciones en cuanto a la in-

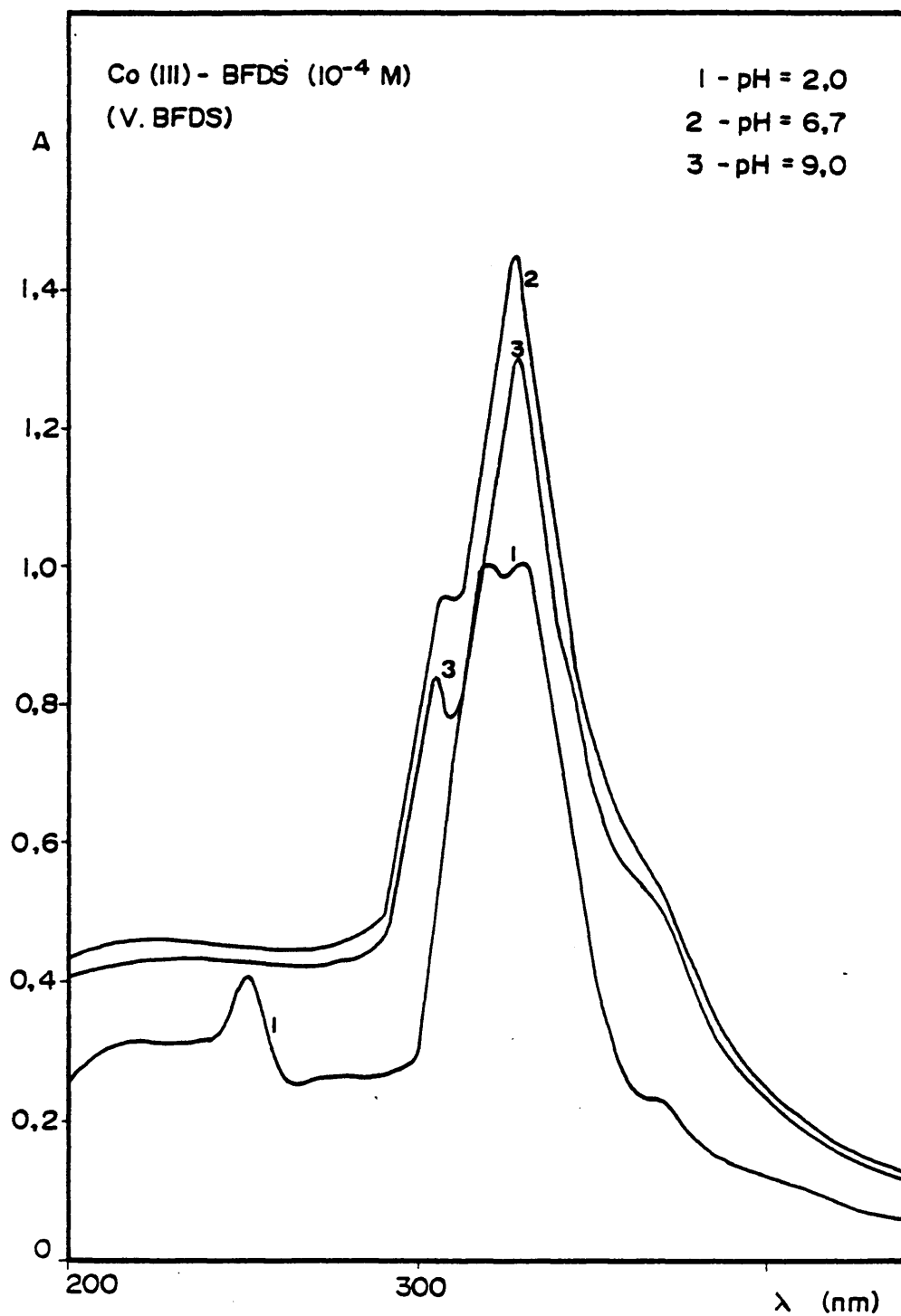


Fig. 25 a

tensidad de las bandas de absorción.

En la Fig. 25 a se muestran los espectros más representativos, en los que se pueden observar una banda intensa a  $\lambda = 330$  nm con dos "hombros" a 305 y 365 nm respectivamente; en la región visible a medida que aumenta la longitud de onda, los valores de absorbancia disminuyen progresivamente, debido al color amarillo poco intenso que presenta el complejo a estas concentraciones.

A pesar de que los máximos obtenidos son intensos, las medidas son poco precisas debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta.

### C) INFLUENCIA DEL pH.

La influencia que ejerce el pH sobre la formación y estabilidad del complejo, se muestra en la Fig. 25 b, en la que se observa una zona de pH óptimo comprendida entre pH 6 y 7.

Sin embargo se puede apreciar que a partir de pH 3, el posible complejo pertenece prácticamente estable.

### Interpretación de los resultados.

En la Fig. 25 b se observa que el complejo responsable de la banda de absorción a  $\lambda = 330 \text{ nm}$  se forma a cualquier pH siendo el óptimo 6-7.

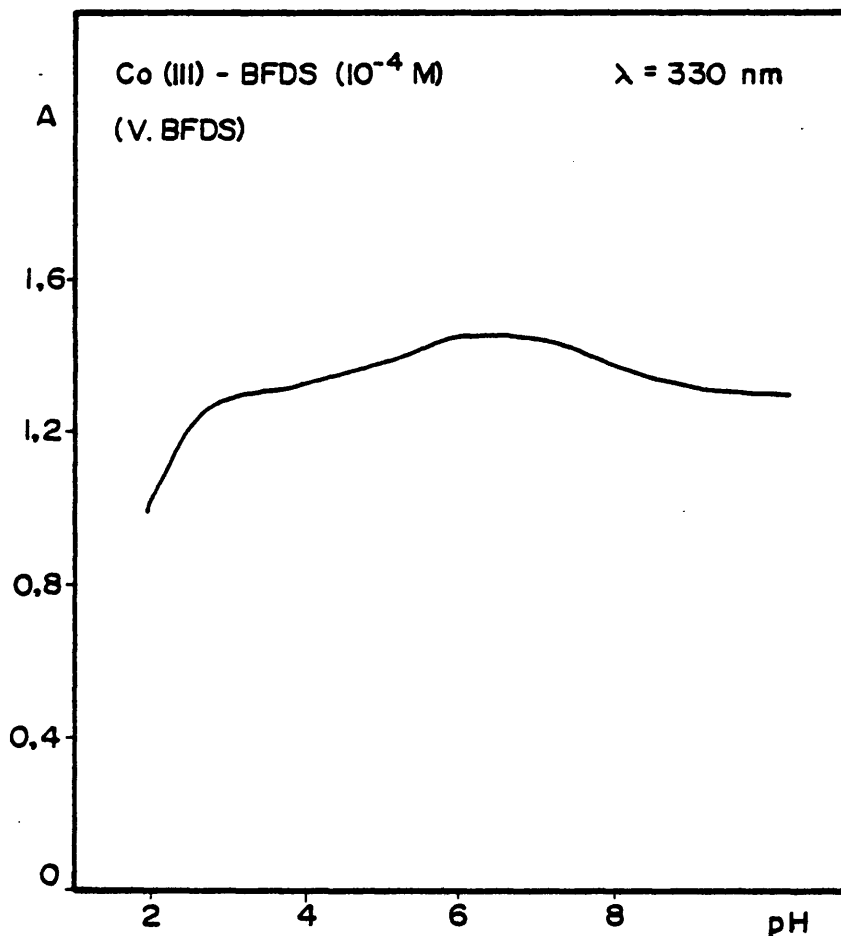
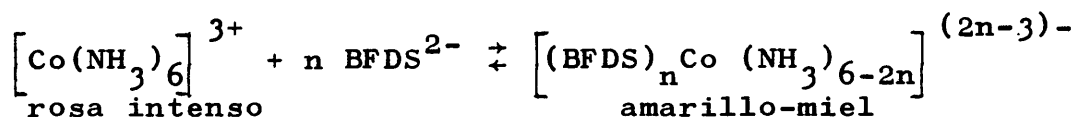
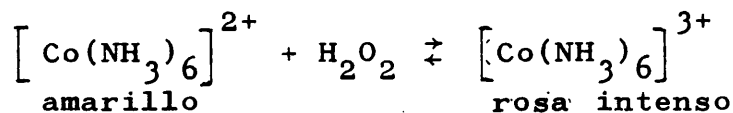


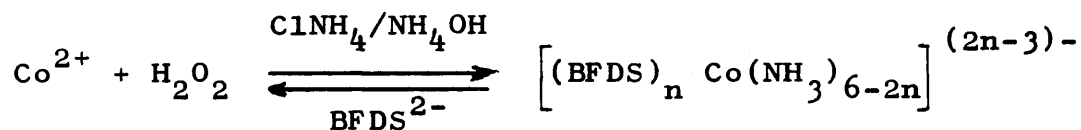
Fig. 25 b

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, a ese pH, se deduce que la especie iónica que existe

en solución es  $\text{BFDS}^{2-}$ , por lo que las reacciones que posiblemente tengan lugar son:



o bien



### Conclusiones.

De todo lo expuesto se llega a las conclusiones siguientes:

Formación aparente de un sólo complejo.

pH óptimo de formación 6-7.

Especie de reactivo que interviene en la formación del posible complejo  $\text{BFDS}^{2-}$ .

### D) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO.

Se han realizado las medidas a la longitud de onda 330 nm y pH 7 (regulado con  $\text{ClNH}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se ha estudiado su estequiometría por el método de la fracción molar, no se ha podido aplicar el método de las



variaciones continuas por las absorbancias tan grandes que presentan reactivo y complejo en la región ultravioleta.

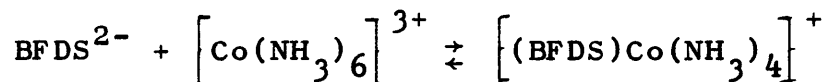
#### Método de la fracción molar.

Se ha mantenido constante la concentración de reactivo  $10^{-4}$  M en 50 ml y variando progresivamente la concentración de catión.

Así se ha obtenido la gráfica representada en la Fig. 26; en ella se observan dos rectas de distinta pendiente que se cortan en un punto de estequiometría M/L = 1/1, lo que nos demuestra la formación de un único complejo.

#### Interpretación de los resultados.

Según la Fig. 26 sólo se obtiene un único complejo de composición M/L = 1/1 formado mediante la reacción:



La pendiente de la primera recta corresponde a la formación creciente del complejo, tiene un valor dado por la absorptividad molar  $\epsilon$ , de  $14000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . La segunda recta de pendiente negativa corresponde al exceso de Co(III).

El valor de la constante aparente de disociación del complejo formado, se calcula según el método del grado de disociación.

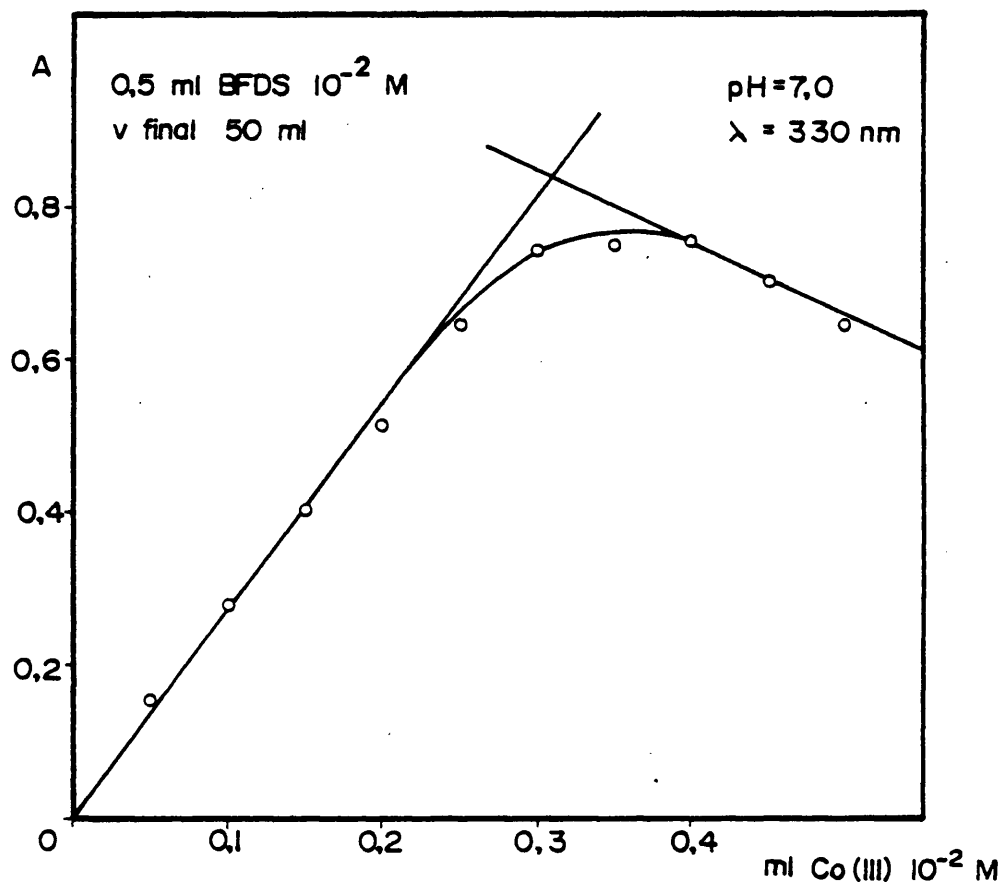


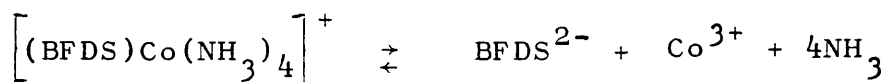
Fig. 26

El punto de corte de las dos rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 0.84$  que correspondería al complejo sin disociar. Disociado, tiene un valor  $A_2 = 0.75$ , luego

el grado de disociación  $\alpha$ , a temperatura ambiente del orden de 20 °C será:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,09}{0,84} \times 100 = 11 \%$$

Para el cálculo de la constante de disociación aparente, consideremos el equilibrio:



La concentración del complejo si no estuviera disociado,  $C_0$  sería:  $0,32 \times 10^{-2} \times 1/50$  M. Disociado será:  $C_0(1-\alpha)$ .

$$\frac{256 C_0^5 \alpha^6}{1-\alpha} = \frac{256(0,32 \times 10^{-2} \times 1/50)^5 0,11^6}{1 - 0,11} = 5,47 \times 10^{-25}$$

$$\text{pK} = 24,3$$

#### E) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones en las que la concentración de reactivo  $10^{-4}$  M en 50 ml se mantenía constante junto a las variables mencionadas anteriormente, y variando la concentración de catión desde 0,05 a 0,5 ml de  $\text{Co(II)} 10^{-2}$  M.

Las absorbancias se midieron a  $\lambda = 330$  nm y pH 7, frente a un blanco preparado de igual manera pero exento de  $\text{Co(II)}$ .

Se ha observado que se cumple esta ley de 0,6 a 1,8 ppm de catión.

F) CONCLUSION.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Formación de un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/1$ .
- El pH óptimo de formación es 6-7.
- La absorptividad molar del complejo es  $\epsilon = 14000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .
- Dicho complejo está disociado a temperatura ambiente del orden de 20 °C un 11 %.
- El pK de disociación tiene un valor de 24,3
- La ley de Lambert-Beer, se cumple entre 0,6 y 1,8 ppm para una concentración de reactivo de 53 ppm.

## NIQUEL (II)

Tiene una configuración electrónica  $d^8$  con los orbitales  $t_{2g}$  completos y los  $e_g$  semillenos, cuando forma complejos hexacoordinados, con estereoquímica octaédrica. Forma, con facilidad, complejos de este tipo con aminas, por sustitución de moléculas de agua en el ión octaédrico  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ . Tales tipos de complejos de ligando mixto  $(N\equiv$  y  $O=)$  tienen color característico azul o púrpura, en contraste con el verde manzana del ión hexahidratado. Esta es la causa de los desplazamientos de las bandas de absorción, cuando las moléculas de agua coordinadas al  $Ni(II)$ , son reemplazadas por otros ligandos más robustos, desde el punto de vista de la serie espectroquímica.

Es característico de los espectros de los complejos octaédricos de níquel (II) el que las absorptividades molares de sus bandas de máximo sean las más bajas dentro de los complejos octaédricos de la primera serie de transición comprendidas en el intervalo de valores de  $1$  a  $10 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .

El ión  $Ni(II)$  forma además complejos tetraédricos que se caracterizan por ser también de color azul y por la intensidad relativamente elevada de las bandas de absorción, con absorptividades molares en el máximo de absorción del orden de  $200 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , respecto a las que poseen los complejos octaédricos.

#### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH}=4,5-5$ ) se origina un precipitado blanco cuando el reactivo está en relación molar 1:1 al catión. Este precipitado es soluble en medios más ácidos, en álcalis fuertes y en exceso de reactivo.

Cuando reacciona el níquel (II) con un exceso de BFDS, se forma un complejo amarillo pálido, estable desde  $\text{pH}$  2 a 14, al tiempo (4 horas) y a la acción del calor (temperatura de ebullición).

Sensibilidad: pD del precipitado  $\approx 3,5$   
pD del complejo  $= 4,2$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.-

Al tratar con ácido clorhídrico 2M el precipitado, se disuelve; en la solución, se identifica el  $\text{Ni(II)}$  con dimetilglioxima en medio amoniacal por formación de un precipitado rojo, y, se comprueba la presencia de BFDS con  $\text{Fe(II)}$ .

En el estudio de su estequiometría se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo:catión, confirmando una vez más que la especie corresponde a un monoquelato.

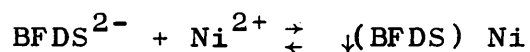
### Propiedades del precipitado.

- a) Sometido a ebullición, se disuelve, pero al enfriar reprecipita.
- b) Es soluble en exceso de reactivo con coloración amarilla.
- c) Se disuelve en ácidos minerales ( $\text{ClH}$  2M,  $\text{NO}_3\text{H}$  2M ó  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2M), con dificultad a temperatura ambiente, la solubilidad se favorece por acción del calor.
- d) Es insoluble en hidróxido amónico 2M, incluso en caliente, evitando la formación del complejo amoniacal de níquel, así mismo este complejo queda destruido con BFDS por precipitación del monoquelato  $\text{BFDS-Ni(II)}$ .
- e) Se disuelve en carbonato sódico y en hidróxido sódico 2M, dando lugar a una disolución amarilla pálida.

### Interpretación.

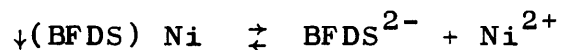
#### a) Especie que origina el precipitado.

Como la reacción parece ser que sólo tiene lugar en la relación molar 1:1, se puede escribir como el monoquelato:



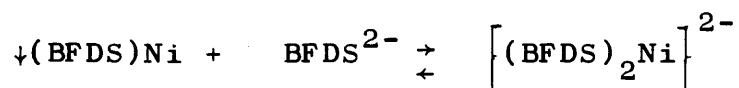
b) Solubilidad en caliente.

Se explica por el desplazamiento del siguiente equilibrio:

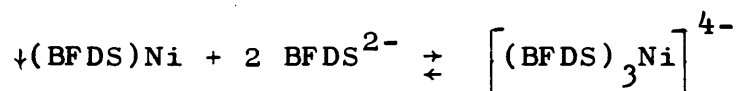


c) Solubilidad en exceso de reactivo.

La causa es la formación de bis o trisquelatos.



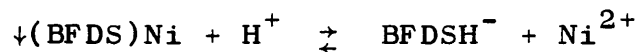
o bien:



dando quelatos tetra o hexacoordinados de Ni(II).

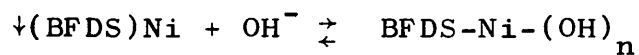
d) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación de "zwitterión".



e) Solubilidad en medio alcalino.

Se debe probablemente a la formación de un complejo hidroxilado



o bien a la formación de bis o trisquelato, más estables a ese pH.



### Conclusión.

El ión níquel (II) puede formar especies insolubles como monoquelatos o especies solubles como bis o trisquelatos, siendo estos últimos estables en medio ácido y en álcalis fuertes.

### B) ENMASCARAMIENTO.

La Tabla XIII resume el estudio realizado acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones de níquel (II), se observa que BFDS inhibe las reacciones del níquel en su totalidad.

Estos resultados permiten admitir que los complejos de BFDS-Ni(II) son muy estables.

### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones que contengan reactivo y catión en concentraciones de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Los espectros obtenidos frente al reactivo a distintos pH presentan variaciones en la forma del espectro y en la posición de los picos de las bandas de absorción.

TABLA XIII

ENMASCARAMIENTO DEL NIQUEL (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	No se observa precipitación; la solución toma coloración pardo-rojiza	(*) BFDS-Ni-S <sup>2-</sup>
CNK 2M	No se observa reacción	-
Dimetil-glioxima 1 %	No se observa reacción	-
Diacety-dioxima 1 %	No se observa reacción	-

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

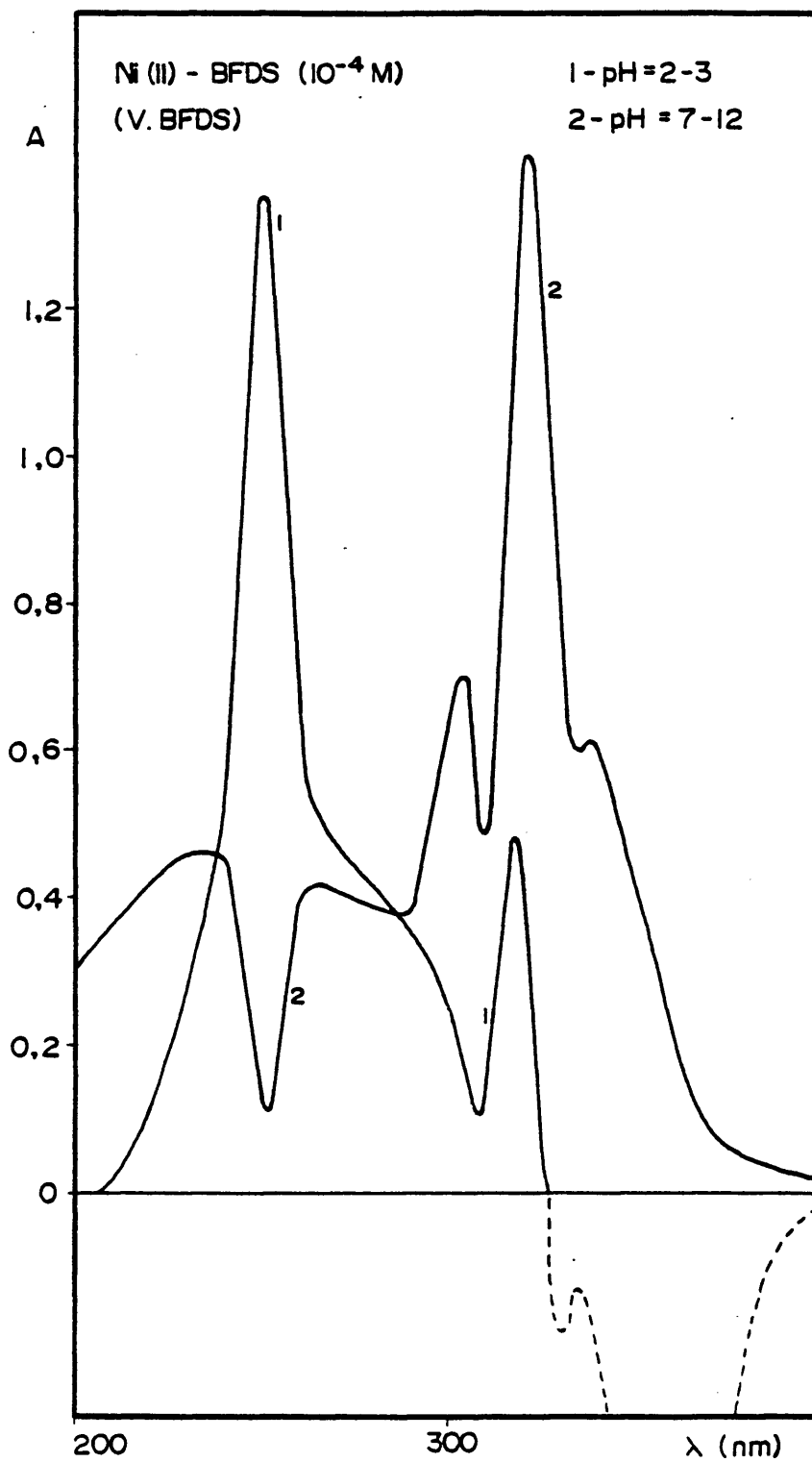


Fig. 27 a

En la Fig. 27 a, se muestran los espectros más representativos; se puede observar que a pH 2-3, aparecen dos máximos muy definidos, uno a la longitud de onda de 250 nm, muy intenso, y otro de menor intensidad a 322 nm. A partir de 325 nm, el posible complejo se hace hipocrómico respecto al reactivo.

A pH 6 la banda de máximo a 250 nm desaparece y la de 322 nm sufre un efecto hipercrómico a la par que se desdobla en otra (de menor intensidad) con máximo de absorción a 305 nm.

A pesar de que los máximos de absorción a 250 y 322 nm son muy intensos las medidas son poco precisas, debido a las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo y complejo y como se ha indicado, ha sido necesario efectuar las medidas frente al reactivo.

En la zona visible no se observan bandas debido a que el posible complejo, a estas concentraciones, es de color amarillo pálido.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

La influencia que ejerce la variación del pH sobre las absorbancias producidas a  $\lambda = 250$  y 322 nm de los posibles complejos de Ni(II)-BFDS se muestran en la Fig. 27 b.

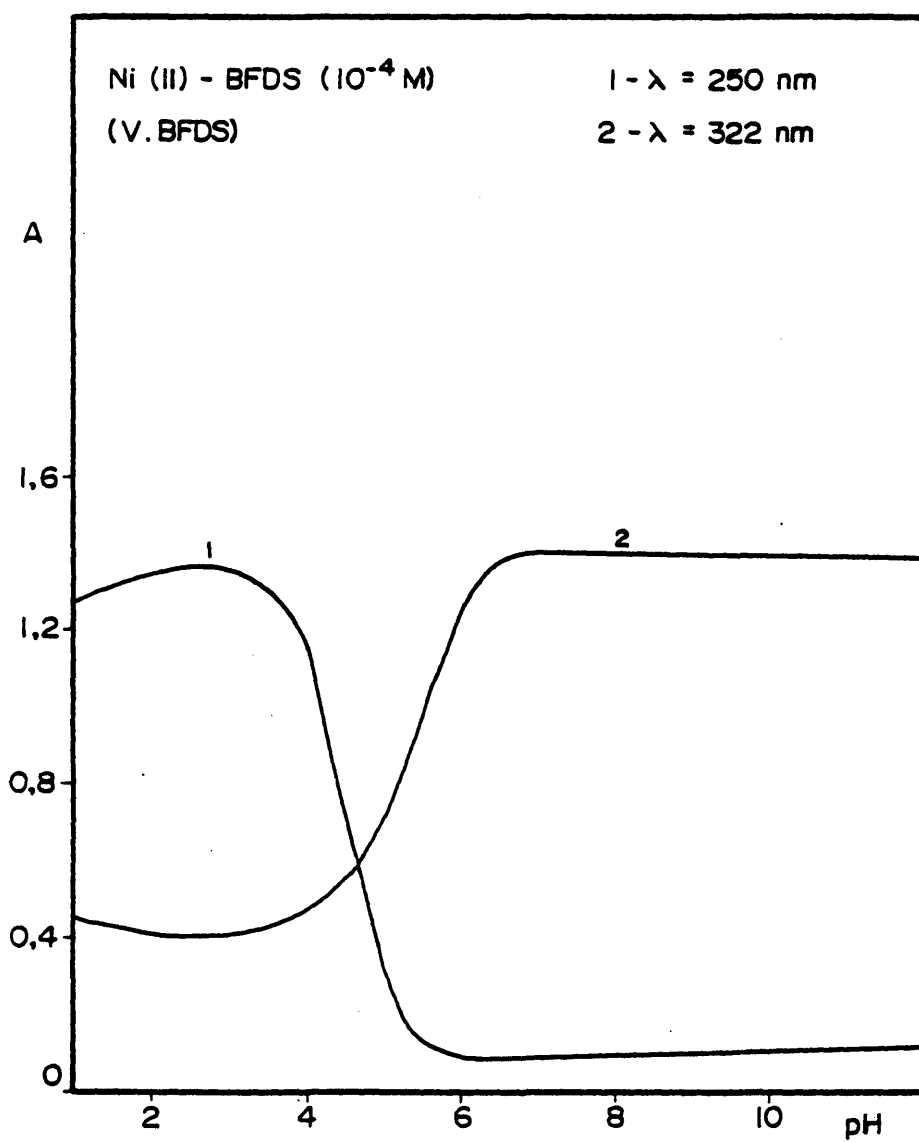


Fig. 27 b

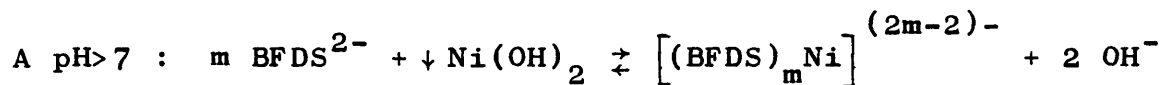
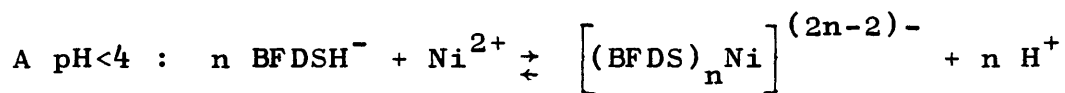
A  $\text{pH} > 4$ , la banda de máximo a 250 nm sufre un efecto hipocrómico, por lo que se deduce que el posible complejo se forma a  $\text{pH} < 4$ .

En la gráfica obtenida a 322 nm, se observa que de  $\text{pH} 4$  a 7, la absorbancia aumenta y a partir de  $\text{pH} 7$ , se mantiene constante.

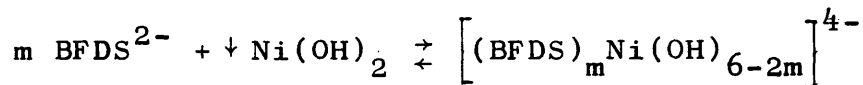
#### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, se deduce que la especie que existe en solución a  $\text{pH} < 4$  es  $\text{BFDSH}^-$  y a  $\text{pH} > 6$  es  $\text{BFDS}^{2-}$

El Ni(II) existe preferentemente como  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{pH} < 7$ , a partir de este pH y hasta  $\text{pH} 12$  coexisten con la forma precipitada  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiOH}^+$  y  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  soluble; luego las reacciones que deben tener lugar serán:



o bien:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A  $\text{pH} < 4$  se forma un complejo con máximos de absorción a 250 nm. La especie del reactivo que entra a formar parte del mismo es  $\text{BFDSH}^-$ ; el pH óptimo de formación es 2-3.
- A  $\text{pH} > 6$  se origina un complejo, con el máximo valor de absorbancia a 322 nm, la especie del reactivo que interviene en su formación es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el pH óptimo de formación es 7-12.

### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han efectuado las medidas espectrofotométricas a 250 y 322 nm para el estudio de la composición de los posibles complejos formados a pH 2,0 y 10,0 respectivamente. El método que se ha llevado a cabo es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas, debido a que en la región ultravioleta presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y ha sido necesario como se ha indicado, efectuar las medidas frente al reactivo.

### Método de la fracción molar.

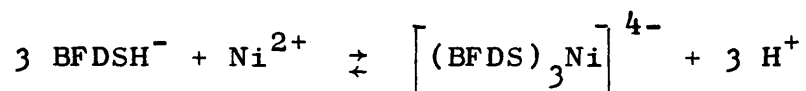
Las medidas se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo,  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de níquel (II), los resultados de las experiencias realizadas se muestran en las Figs. 28 a y b.

En la gráfica obtenida a pH 2,0 y  $\lambda = 250$  nm, se observan dos rectas de distinta pendiente que se cortan en un punto, que corresponde a la estequiometría  $M/L = 1/3$ .

En la gráfica obtenida a pH 10,0 y  $\lambda = 322$  nm, se observan tres tramos rectos de distinta pendiente, que se cortan en la relación molar,  $M/L = 1/3$  y  $1/2$ .

### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un trisquelato a pH 2,0. La reacción que posiblemente tiene lugar es:



A pH 10,0 se obtienen dos complejos de estequiometría  $M/L = 1/3$  y  $1/2$ , formados mediante las reacciones:



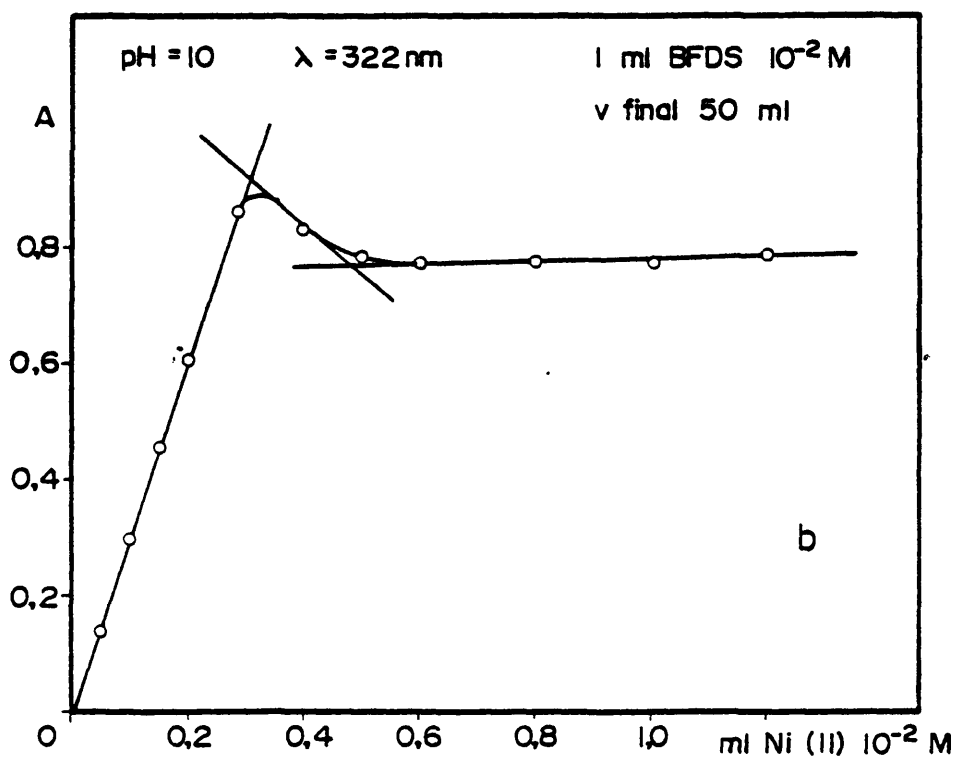
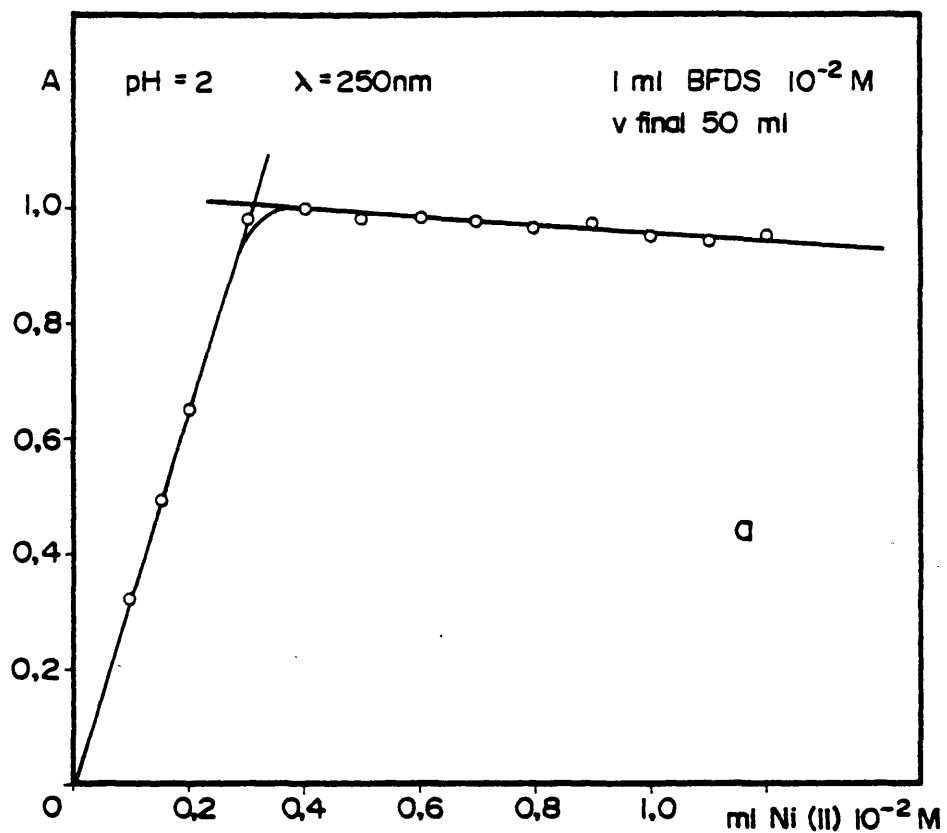
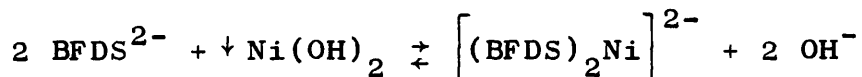
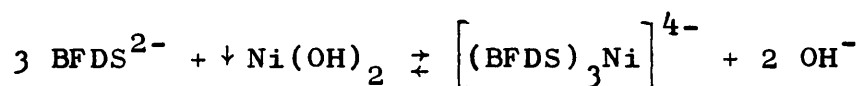
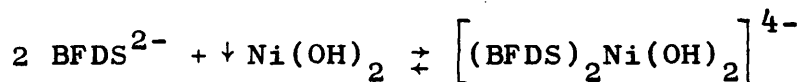


Fig. 28



o bien:



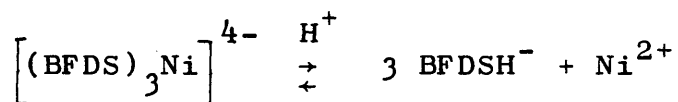
En la Fig. 28 a obtenida a pH 2,0 y  $\lambda = 250 \text{ nm}$ , aparecen dos rectas con distinta pendiente. La primera corresponde a la formación creciente del trisquelato, de absorptividad molar  $\epsilon = 16500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .

El valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado, se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 1,00$ , correspondiente al complejo sin disociar. Disociado, tiene una absorbancia  $A_2 = 0,97$ ; el grado de disociación  $\alpha$ , a 20 °C, será:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,03}{1,00} \times 100 = 3 \%$$

El complejo formado en solución acuosa, estará en equilibrio con sus iones, según la reacción:



La concentración del complejo, si no estuviera disociado,  $C_0$ , tendría un valor  $= 0,31 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ .

La concentración del complejo que queda después de la disociación será:  $C_0(1-\alpha)$ . Luego el valor de la constante global aparente de disociación será:

$$K = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1-\alpha} = \frac{27(0,31 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,03^4}{1 - 0,03} =$$

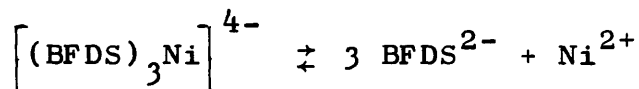
$$= 5,4 \times 10^{-18}$$

$$pK = 17,3$$

A pH 10,0 la pendiente del primer tramo recto que corresponde a la formación creciente del trisquelato, tiene un valor dado por la absortividad molar,  $\epsilon'$  de  $15750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$ ; el grado de disociación de este complejo será:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,93-0,89}{0,93} \times 100 = 4,3 \%$$

La reacción en el equilibrio será:



y la constante global de disociación aparente a 20 °C (temperatura ambiente) será:

$$K' = \frac{27 C_0^3 \alpha^4}{1-\alpha} = \frac{27(0,3 \times 10^{-2} \times 1/50)^3 0,04^4}{1 - 0,04} =$$

$$= 2 \times 10^{-17}$$

$$pK' = 16,7$$

El bisquelato formado a ese mismo pH, está disociado

a 20 °C un 1,3 %. Su constante global aparente de disociación se ha calculado teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:

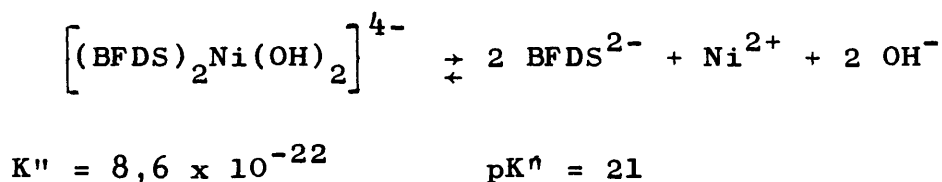
$$\left[ (\text{BFDS})_2\text{Ni} \right]^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{BFDS}^{2-} + \text{Ni}^{2+}$$

$$K'' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,49 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,013^3}{1 - 0,013} =$$

$$= 8,6 \times 10^{-14}$$

$$\text{pK}'' = 13,1$$

o bien sí:



#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de níquel (II)  $10^{-2}$  M, se midieron las absorbancias a 250 y 322 nm a pH 2 y 10 respectivamente.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones comprendidas entre 0,6 y 3,5 ppm en los dos casos.

## G) CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- En exceso de ión metálico, se forma un monoquelato precipitado a pH comprendidos entre 2 y 10.

En exceso de ligando se forman:

- A pH 2,0 un complejo de estequiometría  $M/L = 1/3$ .  
La absorptividad molar del trisquelato es  $\epsilon = 16500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Dicho complejo se disocia a temperatura de 20 °C un 3 %. Tiene por tanto una constante global aparente de  $pK = 17,3$ .
- A pH 10,0 se obtienen dos complejos de estequiometría  $M/L = 1/3$  y  $1/2$ . La absorptividad molar del trisquelato es  $\epsilon' = 15750 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; está disociado a 20 °C un 4,3 % y tiene un valor de  $pK' = 16,7$ .
- El bisquelato formado a ese mismo pH, tiene un grado de disociación  $\alpha'' = 1,3 \%$  y su constante global aparente de disociación, dada por su  $pK''$  es 13,1 o bien si el complejo es hidroxilado 21.
- La ley de Beer se cumple de 0,6 a 3,5 ppm, a los dos pH, cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

## COBRE (I)

El cobre forma dos series de sales y complejos. Los complejos de cobre (I) son normalmente lineales o tetraédricos, según la naturaleza del ligando. A causa de la fácil dismutación de los iones cuprosos, la existencia de compuestos de cobre (I) depende de la estabilidad del sólido o complejo formado, es decir, de la fortaleza de los enlaces covalentes con el ligando. La baja carga de los iones cuprosos y su estructura electrónica  $3d^{10}$ , conduce a los iones cobre (I) a formar sus complejos más estables con ligandos muy polarizables, especialmente donde es posible una doble retrocoordinación (34), como sucede con los complejos de derivados del 2, 2-bipiridilo y 1, 10-fenantrolina, con caracteres de aceptores  $\pi$  muy acusados, debido al alto grado de conjugación de su estructura de fenantreno.

El ión  $Cu(I)$  es incoloro. La coloración de sus soluciones depende bien del color propio del anión, bien a las bandas de transferencia de carga de los complejos formados.

### A) REACCION.

Reacciona con BFDS dando lugar a una coloración verde botella pálida ( $pH=2,5$ ) que se acentúa a medida que aumenta el  $pH$ , alcanzando su máxima intensificación a  $pH \geq 9$ .

Esta solución es inestable al tiempo, su velocidad de descomposición depende del medio; a  $pH \leq 3$ , es ins-

tantánea (30 seg), a  $\text{pH} \approx 13$  y en gran exceso de hidróxido sódico, puede incluso permanecer inalterable hasta 24 horas. A pH ácidos, se descompone también por dilución.

Es inestable al calor ( $t > 50^\circ\text{C}$ ) dando lugar a una solución parda, que a pH alcalino retorna al color verde botella a medida que disminuye la temperatura.

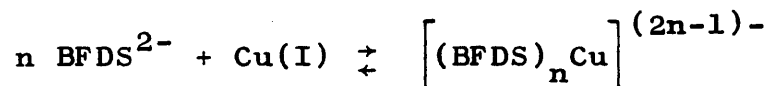
Sensibilidad:  $\text{pD} = 4,2$  ( $\text{pH} = 2,5$ )  
 $\text{pD} = 5,2$  ( $\text{pH} = 12$ )

Acción que ejerce BFDS sobre los compuestos de cobre (I).

- a) El hidróxido cuproso, es soluble en BFDS dando una solución color verde botella.
- b) El óxido de cobre (I) se solubiliza con dificultad; por acción del calor aumenta la solubilidad.
- c) El ioduro y sulfocianuro de cobre (I), son solubles en BFDS, dando una coloración verde botella en medio alcalino.
- d) El cianuro de cobre (I), es soluble en BFDS, siendo la solución de color amarillo.

### Interpretación.

Los hechos observados permiten admitir la existencia de un complejo Cu(I)-BFDS bastante más estable en medio alcalino que en medio ácido.



### B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados y resultados obtenidos, se resumen en la Tabla XIV en la que se observa que, BFDS enmascara las reacciones de precipitación de cobre(I) por ser los precipitados solubles en BFDS, excepto el sulfuro.

Con cianuro la solución adquiere una coloración amarilla; lo mismo ocurre con tiosulfato, seguramente por formación de complejos ternarios.

### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente; la disolución de cobre (I) se preparó "in situ" a partir de disoluciones de cobre (II), reducidas con un gran exceso de hidrox-



TABLA XIV

ENMASCARAMIENTO DEL COBRE (I)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	Precipitado negro. La reacción se favorece con el calor.	↓ SCu <sub>2</sub>
IK 0,5M	No se observa reacción	-
CNK 2M	Coloración amarilla pálida	(*) BFDS-Cu(I)-CN <sup>-</sup>
SCNK 0,5M	No se observa reacción	-
ClH 2M	No se observa reacción	-
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 1M	Coloración amarilla pálida	(*) BFDS-Cu(I)-S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

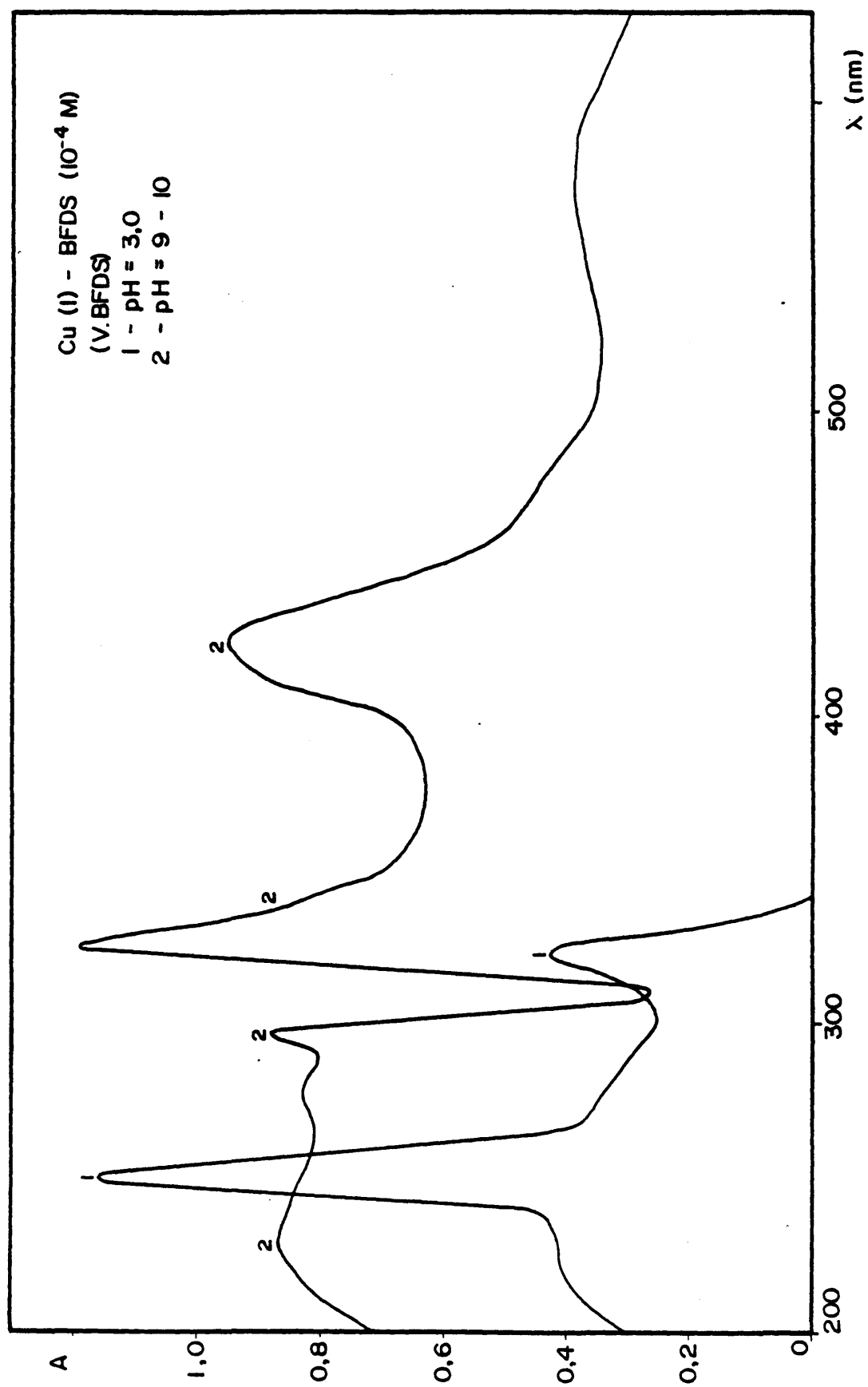


Fig. 29 a

lamina (10 ml 1%), sometidas a la acción del calor durante 2 minutos.

De los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera (Fig. 29 a), parece deducirse que para  $\text{pH} < 5$ , aparece una banda de máximo a 250 nm muy sensible ( $A=1,16$ ) y otra menos intensa a 325 nm ( $A=0,43$ ), correspondiente a la formación de quelatos de color amarillo pálido; a  $\text{pH} > 6$  se observan tres máximos muy definidos a 325, 425 y 590 nm, debidos a la formación de un complejo verde botella. Las longitudes de onda menos sensibles son 425 y 590 nm, siendo esta última la debida a la banda de transferencia de carga que da lugar al color verde botella. Estas longitudes de onda son muy específicas pues ningún otro catión las presenta, aunque la banda de absorción del complejo ferroso ( $\lambda=535$  nm) puede solapar las de cobre (I). A pesar de que las bandas a 250 y 325 nm son muy intensas, las medidas son poco precisas, debido a las absorbancias tan grandes que presentan reactivo y complejo.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación del pH sobre el complejo  $\text{Cu(I)}\text{-BFDS}$  a las longitudes de onda de 250, 325, 425 y 590 nm respectivamente (Fig. 29 b). Se observa que los máximos va-

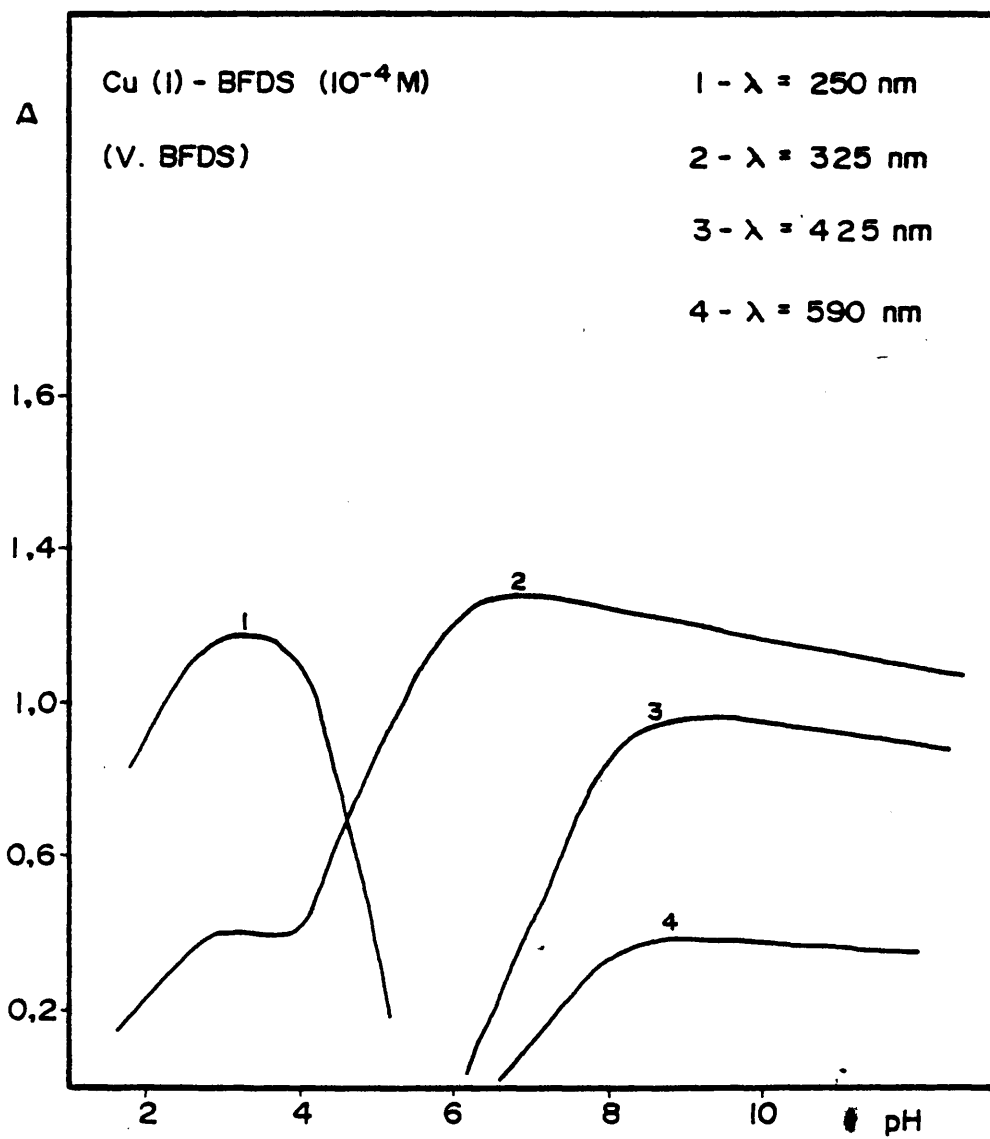


Fig. 29 b

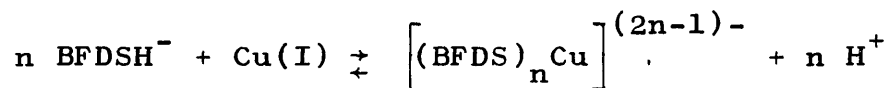
lores de la absorbancia a  $\lambda = 250 \text{ nm}$ , se obtienen a pH 3-3,5; de pH 3,5-5, experimenta un descenso brusco y se anula a pH=5,3.

La banda de máximo a 325 nm, a partir de pH 4, sufre un efecto hipercrómico, cuya máxima absorbancia se obtiene a pH 6-7.

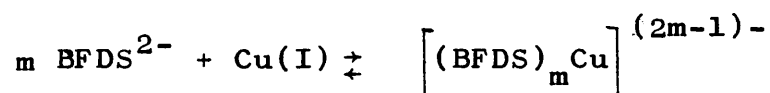
En la región visible, a  $\lambda = 425 \text{ nm}$ , a partir de pH 6, la absorbancia aumenta y adquiere su máximo valor a pH 9-10. A 590 nm, a pH>6,5 se observa un aumento progresivo de la absorción y su valor máximo se obtiene a pH 8,5, manteniéndose prácticamente constante a partir de este pH.

#### Interpretación de los resultados.

A la vista de los valores de pK que tiene BFDS, se puede interpretar que la especie iónica del ligando que reacciona a pH<5, es BFDSH<sup>-</sup>, por lo que el mecanismo de reacción que puede asignarse para la formación de especies no coloreadas es:



A pH>6; la especie del reactivo que reacciona para dar el complejo coloreado es BFDS<sup>2-</sup>. La reacción que debe tener lugar es:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se puede llegar a la conclusión de la formación de dos o más complejos, cuya composición dependerá del pH.

A pH inferior a 5, la especie del reactivo que entra a formar parte en la reacción es  $\text{BFDSH}^-$ .

A  $\text{pH} > 6$ , la especie del ligando que interviene es  $\text{BFDS}^{2-}$ .

Los posibles complejos formados presentan sus bandas de máximo a las longitudes de onda de 250, 325, 425 y 590 nm. Los pH óptimos de formación son 3, 7 y 9,2 respectivamente (este último corresponde a 425 y 590 nm).

### E) CRONOTROPIA, FOTOTROPIA Y TERMOTROPIA.

Por considerar el complejo verde botella, característico de este reactivo se ha estudiado la influencia de estas variables sobre el mismo.

Se ha hecho un estudio de la influencia que ejerce la luz y el tiempo sobre el complejo a pH 9,2; se midieron las absorbancias a 425 y 590 nm de dos soluciones, una de ellas expuesta a la luz y la otra

a la oscuridad, obteniéndose valores iguales de absorbancia en las dos disoluciones para la misma longitud de onda; estos valores permanecen constantes durante los primeros 60 minutos; al cabo de 2 horas se comete un error en la medida del 2 % y al cabo de 9 horas del 17 % por lo que se deduce que las mediciones de absorbancia deben hacerse durante los 60 primeros minutos.

Se estudió también la influencia que ejerce la temperatura sobre el complejo, observándose que a medida que aumenta ésta el color verde va desapareciendo y se transforma en pardo a 60 °C; se intentó estudiar la variación de absorbancia que sufría el complejo, no llegando a obtener resultados válidos por carecer de aparatos adecuados, ya que a medida que disminuye la temperatura, retorna el color verde botella inicial; no obstante puede decirse que si bien la absorbancia a 590 nm se ve afectada por la temperatura la correspondiente a 425 nm permanece inalterable.

#### F) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas espectrofotométricas a las longitudes de onda de 250, 325, 425 y 590 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,0, 7,0 y 9,2 respectivamente (este último en la zona visible).

### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante, en primer lugar la concentración de reactivo ( $1,5 \times 10^{-4}$  M en 50 ml a pH 3,0 y 7,0 y de  $3 \times 10^{-4}$  M en 50 ml a pH 9,2) y variando la concentración de cobre (I); los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 30 a y c.

Se observa en la gráfica a pH 3,0 y  $\lambda = 250$  nm (Fig. 30 a), tres tramos rectos de distinta pendiente, que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$  y  $1/1$ .

A 325 nm, se obtiene también la relación molar  $M/L = 1/2$ ; se ha elegido para su estudio pH 7,0 por considerarle óptimo a esa longitud de onda, a pesar de que a pH 9,2 resulta también muy sensible.

A pH 9,2 y  $\lambda = 425$  y 590 nm (Fig. 30 c), se observan dos tramos rectos de distinta pendiente, que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ , en los dos casos.

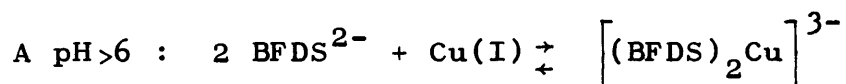
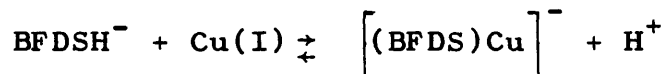
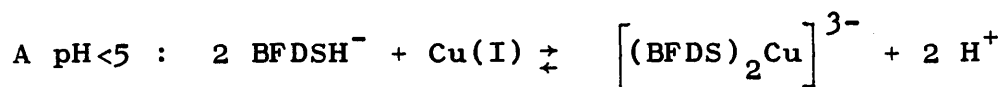
### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un bisquelato verde botella a  $\text{pH} > 6$ , con máximos de absorción a 325, 425 y 590 nm. La banda que aparece a 250 nm, a  $\text{pH} < 5$ , es debida a la forma-



ción de un bisquelato y un monoquelato ambos de color amarillo muy pálido.

Las reacciones que tienen lugar son:

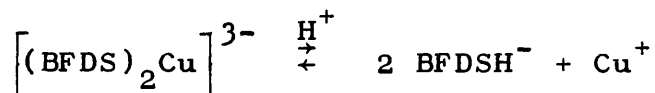


A pH 3,0 (Fig. 30 a) el primer tramo recto, tiene una pendiente que corresponde a una absorptividad molar  $\epsilon = 17200 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor de la constante global aparente de disociación se calcula según el método del grado de disociación.

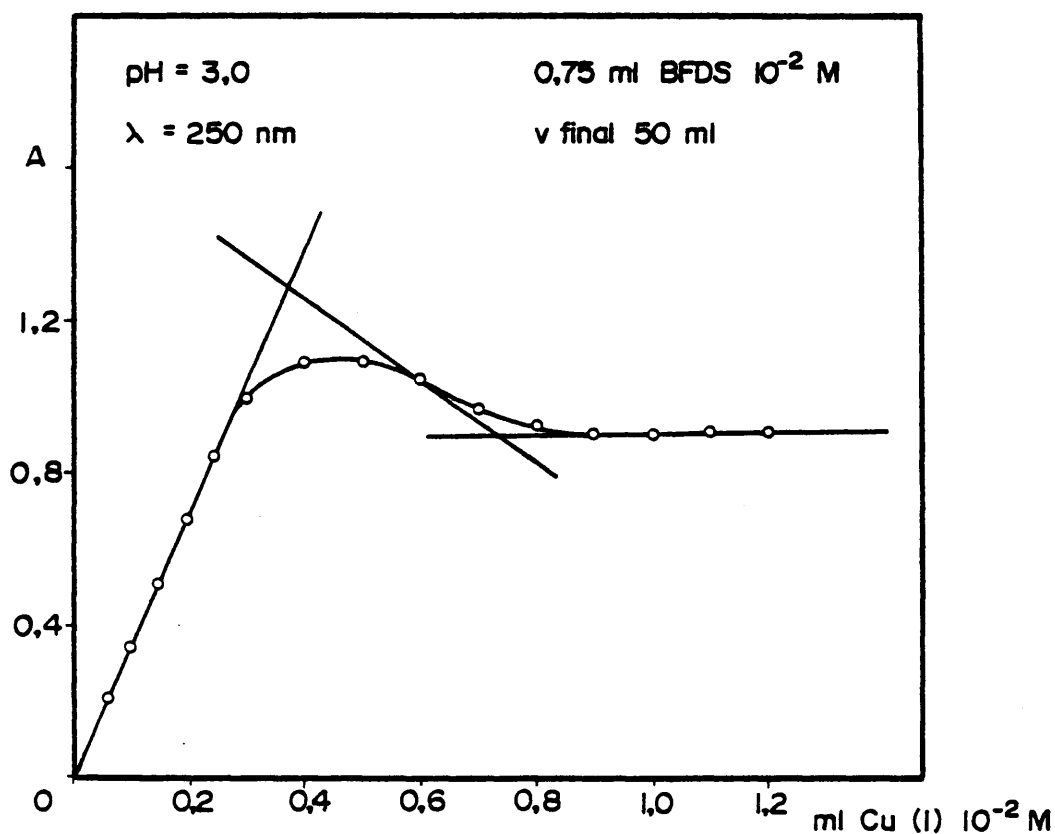
El punto de corte de las dos primeras rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 1,29$ , que sería la que correspondería al complejo si éste no se hubiera disociado. Al estar disociado su absorbancia es  $A_2 = 1,07$ ; luego la diferencia entre  $A_1$  y  $A_2$  corresponde a la fracción disociada o grado de disociación.

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,22}{1,29} \times 100 = 17 \%$$

La reacción de equilibrio del complejo en solución de estequiometría M/L = 1/2, será:



Si se disocia  $\alpha$  %, como la solución de la que hemos partido para su formación, tiene una concentración



**Fig. 30 a**

$C_0 = 0,37 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$  en cobre (I), la constante global aparente de disociación tendrá un valor dado por:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,37 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,17^3}{1 - 0,17} =$$

$$= 1,3 \times 10^{-10}$$

$$pK = 9,9$$

El monoquelato formado a ese mismo pH, presenta un grado de disociación a temperatura ambiente del orden de 20 °C de 5,5 %.

Por tanto su constante de disociación aparente será:

$$\left[ (\text{BFDS})\text{Cu} \right]^- \xrightleftharpoons{H^+} \text{BFDSH}^- + \text{Cu}^+$$

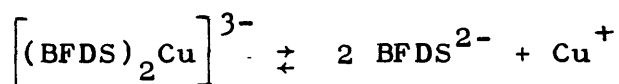
$$K' = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,75 \times 10^{-2} \times 1/50 \times 0,05^2}{1 - 0,05} = 3,9 \times 10^{-7}$$

$$pK' = 6,4$$

A pH 7,0 y  $\lambda = 325$  nm, se obtiene para el bisquelato formado, un primer tramo recto con una pendiente que corresponde a una absorptividad molar  $\epsilon = 12700 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el grado de disociación del complejo es:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,05}{0,93} \times 100 = 5,3 \%$$

Su constante global aparente de disociación vendrá dada por la expresión:



$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,37 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,05^3}{1 - 0,05} =$$

$$= 6 \times 10^{-12}$$

$$\text{pK} = 11,2$$

A pH 9,2 y  $\lambda = 425 \text{ nm}$  (Fig. 30 c), la absortividad molar del bisquelato es  $\epsilon = 8250 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Se ha calculado de forma análoga a la anterior la constante global aparente de disociación, obteniéndose un valor de  $K = 2,6 \times 10^{-11}$  y  $\text{pK} = 10,6$ ; el grado de disociación del complejo en estas condiciones es  $\alpha = 6,6 \%$ . A 590 nm, el primer tramo de la recta tiene una pendiente que corresponde a una absortividad molar  $\epsilon = 3600 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor del grado de disociación del complejo es  $\alpha = 7,4 \%$ , su constante global aparente de disociación es  $K = 3,9 \times 10^{-11}$  y  $\text{pK} = 10,4$ . Por consiguiente a pH 9,2 el bisquelato, tiene un grado de disociación a 20 °C de  $\alpha_m = (7 \pm 0,4) \%$  y un  $\text{pK}_m = 10,5 \pm 0,1$ .

#### Método de las variaciones continuas.

Este método únicamente se ha podido llevar a cabo a pH=9,2 a las longitudes de onda de 425 y 590 nm, debido a que en la región U.V. presentan bandas de ab-

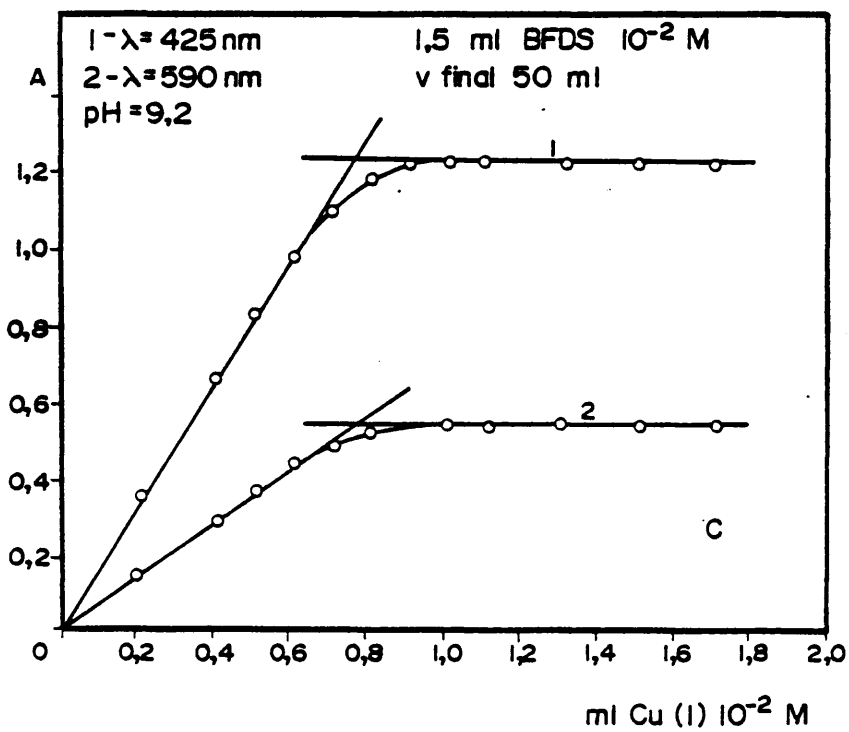
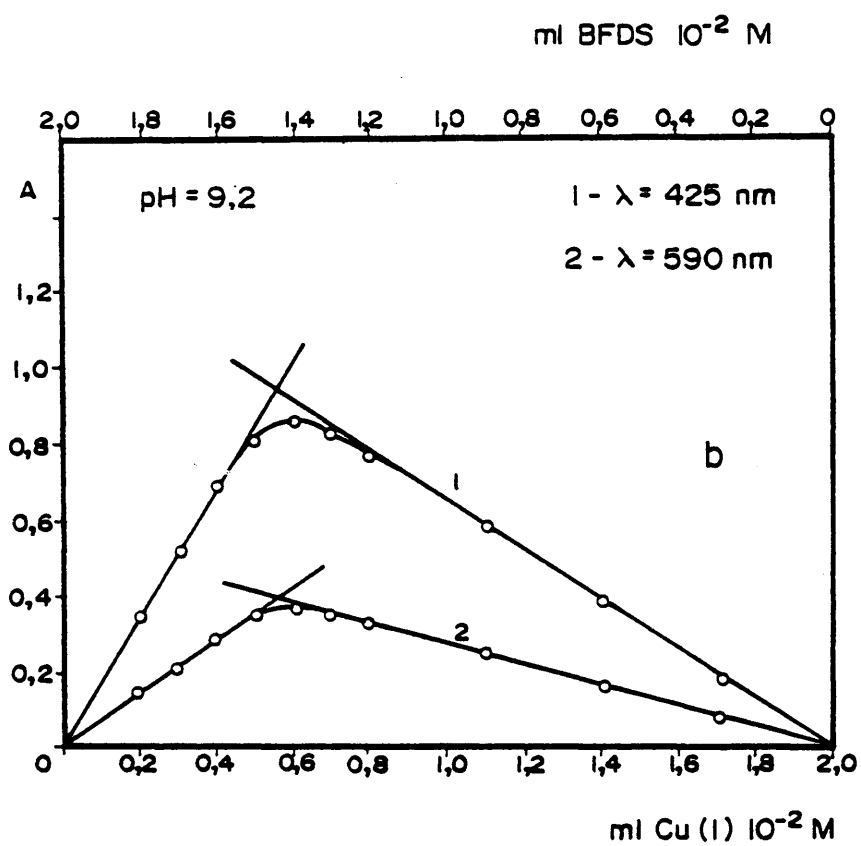


Fig. 30

sorción muy intensas reactivo y complejo.

Se han realizado las medidas manteniendo constante la suma total de moles de cobre (I) y BFDS.

Los resultados obtenidos Fig. 30 b, dan evidencia de la formación de un complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ , en los dos casos, dato que está de acuerdo con el obtenido según el método de la fracción molar.

Según este método a 425 nm se obtiene un valor para el grado de disociación del bisquelato de 8,5 % y un  $pK = 10,5$ ; a 590 nm el grado de disociación obtenido es  $\alpha = 7,5$  % y el  $pK = 10,7$ . Por tanto  $\alpha_m = (8 \pm 0,5)$  % y  $pK_m = 10,6 \pm 0,1$ .

#### G) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se ha observado que existe un buen cumplimiento de esta ley para concentraciones de cobre (I) comprendidas entre 0,6 y 3,2 ppm a pH 3,0 y de 0,6 a 3,8 ppm a pH 7,0. Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de cobre (I)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 250 y 325 nm a pH 3,0 y 7,0 respectivamente.

Análogamente se observó que se cumple la ley de Lambert-Beer para concentraciones de cobre (I) comprendidas entre 0,6 y 7,6 ppm a pH 9,2 para  $\lambda = 425$  y 590 nm; la concentración utilizada de reactivo es de  $4 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 1,0 ml de cobre (I)  $10^{-2}$  M.

#### H) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forman dos complejos de estequiometría M/L =  $\frac{1}{2}$  y 1/1, la absorptividad molar del bisquelato es  $\epsilon = 17200 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; está disociado a temperatura ambiente del orden de 20 °C un 17 % y su constante global aparente de disociación tiene un valor de  $\text{pK} = 9,9$ . El monoquelato formado a ese mismo pH presenta un grado de disociación  $\alpha' = 5,5 \%$  y su  $\text{pK}' = 6,4$ .

- A pH 7,0 el complejo obtenido de estequiometría M/L =  $\frac{1}{2}$ , tiene una absorptividad molar  $\epsilon = 12700 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo se disocia a pH 7,0 y temperatura de 20 °C, un 5,3 %. Su constante global aparente de disociación tiene un valor de  $\text{pK} = 11,2$ .

- A pH 9,2 el complejo de estequiometría M/L =  $\frac{1}{2}$ ,

presenta una absorptividad molar

$\epsilon = 8250 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$  a  $\lambda = 425 \text{ nm}$  y de  $3600 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$  a  $\lambda = 590 \text{ nm}$ . El bisquelato a pH 9,2 y temperatura de 20 °C, tiene un grado de disociación  $\alpha_m = (7,5 \pm 1) \%$ . Su constante global aparente de disociación tiene un valor de  $pK_m = 10,55 \pm 0,15$ .

- La ley de Lambert-Beer se cumple para concentraciones de cobre (I) comprendidas entre 0,6 y 3,2 ppm a pH 3,0 y de 0,6 a 3,8 ppm a pH 7,0 cuando se añaden 107 ppm de reactivo. Análogamente se cumple la ley para concentraciones de cobre (I) comprendidas entre 0,6 y 7,6 ppm a pH 9,2 en presencia de 214,6 ppm de BFDS.

#### I) INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE IONES EXTRAÑOS.

Al objeto de conocer la interferencia que la presencia de iones extraños puede ocasionar en la formación del complejo coloreado, se prepararon una serie de disoluciones en las que además de contener cobre (I) y reactivo en concentraciones  $10^{-4} \text{ M}$  y  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  respectivamente, contenían el ión cuyo efecto se pretendía estudiar.

Este estudio se realizó midiendo las absorbancias de las disoluciones a las longitudes de onda de 425



y 590 nm, a pH 9,2. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XV. Se puede observar que:

- a) De los cationes ensayados, interfieren en concentración igual a la de cobre (I): Mn(II), Fe(II y III), Co(II), Zn(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Pt(IV), La(III) y Dy(III); en concentración 10 veces mayor a la de cobre (I): Be(II), Al(III), Cr(III), Zr(IV), Sn(II), Pb(II), Bi(III), Ce(III) y Th(IV); y en concentración 100 veces superior a la de cobre (I): V(IV y V), Ag(I) y Hg(I y II). No causan interferencia: Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mo(VI), W(VI) y Au(III).
- b) De los aniones ensayados, en concentración 100 veces superior a la de cobre (I) sólo interfieren EDTA<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; este último debido al color que presenta el propio ión.

#### Eliminación de interferencias.

- a) Se intentó eliminar las interferencias con F<sup>-</sup> por formación de complejos que este ión origina con algunos cationes. En las mismas condiciones de trabajo realizadas para este estudio, pero en presencia de un gran exceso de ión fluoruro, se han eliminado las interferencias de los cationes: Pb(II) en concentración 10 veces superior a la de cobre (I), y, Mn(II) y La(III) en concentración igual a la de cuproso; se ha conseguido

TABLA XV

INTERFERENCIA: DE IONES EN LA FORMACION DEL COMPLEJO COLOREADO

ter ente	[Intf]	$\lambda = 425 \text{ nm}$		Ión inter- ferente	[Intf]	$\lambda = 425 \text{ nm}$	
	[Cu(I)]	A	% error		[Cu(I)]	A	% error
-	-	0,8		Ni(II)	$10^2$	0,023	-97,12
(II)	$10^2$	0,065	-91,87		10	0,035	-95,62
	10	0,55	-31,25		1	0,039	-95,12
	1	0,79	-1,25	Zr(IV)	$10^2$	0,005	-99,37
(II)	$10^2$	0,79	-1,25		10	0,71	-11,25
(II)	$10^2$	0,79	-1,25		1	0,8	0
(II)	$10^2$	0,79	-1,25	Mo(VI)	$10^2$	0,79	-1,25
(II)	$10^2$	0,785	-1,87	Pd(II)	20	0,19	-76,25
(II)	$10^2$	0,048	-94,06		10	0,345	-56,87
	10	0,5	-37,5		1	0,73	-8,75
	1	0,69	-13,75	Ag(I)	$10^2$	0,07	-91,25
(II)	$10^2$	0,065	-91,87		10	0,79	-1,25
	10	0,065	-91,87	W(VI)	$10^2$	0,81	+1,25
	1	0,65	-18,75	Pt(IV)	10	0,70	-12,5
(I)	$10^2$	0,095	-88,12		1	0,73	-8,75
	10	0,79	-1,25	Au(III)	10	0,8	0
(II)	$10^2$	0,167	-79,12	La(III)	$10^2$	0,025	-96,87
	10	0,79	-1,25		10	0,017	-97,87
(III)	$10^2$	0,066	-91,75		1	0,73	-8,75
	10	0,72	-10,0	Ce(III)	$10^2$	0,015	-98,12
	1	0,79	-1,25		10	0,11	-86,25
(II)	$10^2$	0,07	-91,25		1	0,79	-1,25
	10	0,042	-94,75	Dy(III)	$10^2$	0,015	-98,12
	1	0,81	+1,25		10	0,01	-98,75
(II)	$10^2$	0,19	-76,25		1	0,67	-16,25
	10	0,675	-15,62	Th(IV)	$10^2$	0,01	-98,75
	1	0,79	-1,25		10	0,078	-90,25
(III)	$10^2$	0,016	-98,0		1	0,8	0
	10	0,725	-9,37	Cl <sup>-</sup>	$10^2$	0,8	0
	1	0,80	0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$10^2$	0,8	0
IV)	$10^2$	1,5	+87,5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,8	0
	10	0,79	-1,25	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,8	0
(V)	$10^2$	1,55	+93,5	I <sup>-</sup>	$10^2$	0,79	-1,25
	10	0,79	-1,25	F <sup>-</sup>	$10^2$	0,8	0
(III)	$10^2$	0,062	-92,25	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	1,5	+87,5
	10	0,69	-13,75		10	0,82	+2,5
	1	0,8	0	PO <sub>4</sub> H <sup>2-</sup>	$10^2$	0,79	-1,25
(II)	$10^2$	0,055	-93,12	SCN <sup>-</sup>	$10^2$	0,78	-2,5
	10	0,435	-45,62	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,32	-60,0
	1	0,73	-8,75		10	0,62	-22,5
e(II)	$10^2$	0,64	-20,0	CN <sup>-</sup>	$10^2$	0,012	-98,5
	10	0,77	-3,75		10	0,025	-96,87
	1	0,84	+5,0	Ac <sup>-</sup>	$10^2$	0,78	-2,5
e(III)	$10^2$	0,68	-15,0	Ox <sup>2-</sup>	$10^2$	0,8	0
	10	0,78	-2,5	Trtt <sup>2-</sup>	$10^2$	0,77	-3,75
	1	0,82	+2,5	Cit <sup>3-</sup>	$10^2$	0,78	-2,5
o(II)	$10^2$	0,105	-86,87	EDTA	$10^2$	0,012	-98,5
	10	0,039	-95,12		10	0,04	-95,0
	1	0,055	-93,12	Ascorb.	$10^2$	0,8	0

TABLA XV (Continuación)

INTERFERENCIA DE IONES EN LA FORMACION DEL COMPLEJO COLOREADO

Ión interfe rente	$\frac{[Intf]}{[Cu(I)]}$	$\lambda = 590 \text{ nm}$		Ión interfe rente	$\frac{[Intf]}{[Cu(I)]}$	$\lambda = 590 \text{ nm}$	
		A	% error			A	% error
-	-	0,36		Ni(II)	$10^2$	0,05	-85,87
Be(II)	$10^2$	0,026	-92,51		10	0,016	-95,28
	10	0,235	-34,62		1	0,006	-98,05
	1	0,355	-1,38	Zr(IV)	$10^2$	0,003	-98,88
Mg(II)	$10^2$	0,36	0		10	0,305	-15,23
Ca(II)	$10^2$	0,35	-2,77		1	0,365	+1,38
Sr(II)	$10^2$	0,355	-1,38	Mo(VI)	$10^2$	0,345	-4,15
Ba(II)	$10^2$	0,35	-2,77	Pd(II)	20	0,08	-77,56
Zn(II)	$10^2$	0,03	-91,41		10	0,165	-54,01
	10	0,215	-40,16		1	0,325	-9,69
	1	0,29	-19,39	Ag(I)	$10^2$	0,047	-86,7
Cd(II)	$10^2$	0,036	-89,74		10	0,34	-5,54
	10	0,022	-93,62	W(VI)	$10^2$	0,36	0
	1	0,285	-20,77	Pt(IV)	10	0,305	-15,23
Hg(I)	$10^2$	0,09	-74,79		1	0,315	-12,46
	10	0,355	-1,38	Au(III)	10	0,355	-1,38
Hg(II)	$10^2$	0,16	-55,4	La(III)	$10^2$	0,01	-96,95
	10	0,355	-1,38		10	0,013	-96,11
Al(III)	$10^2$	0,026	-92,51		1	0,32	-11,08
	10	0,305	-15,23	Ce(III)	$10^2$	0,005	-98,33
	1	0,35	-2,77		10	0,049	-86,14
Sn(II)	$10^2$	0,042	-88,08		1	0,355	-1,38
	10	0,019	-94,45	Dy(III)	$10^2$	0,008	-97,5
	1	0,365	+1,38		10	0,006	-98,05
Pb(II)	$10^2$	0,086	-75,89		1	0,285	-20,77
	10	0,295	-18,0	Th(IV)	$10^2$	0,005	-98,05
	1	0,355	-1,38		10	0,034	-90,3
Bi(III)	$10^2$	0,006	-98,05		1	0,36	0
	10	0,307	-14,68	Cl <sup>-</sup>	$10^2$	0,36	0
	1	0,36	0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$10^2$	0,36	0
V(IV)	$10^2$	0,70	+96,8	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,36	0
	10	0,345	-4,15	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,36	0
V(V)	$10^2$	0,71	+98,2	I <sup>-</sup>	$10^2$	0,355	-1,38
	10	0,355	-1,38	F <sup>-</sup>	$10^2$	0,36	0
Cr(III)	$10^2$	0,03	-91,41	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,1	-72,02
	10	0,29	-19,39		10	0,365	+1,38
	1	0,36	0	PO <sub>4</sub> H <sup>2-</sup>	$10^2$	0,36	0
Mn(II)	$10^2$	0,019	-94,45	SCN <sup>-</sup>	$10^2$	0,345	-4,15
	10	0,187	-47,92	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$10^2$	0,11	-69,25
	1	0,32	-11,08		10	0,26	-27,7
Fe(II)	$10^2$	0,24	-33,24	CN <sup>-</sup>	$10^2$	0,00	-99,72
	10	0,3	-16,62		10	0,01	-96,95
	1	0,33	-8,31	Ac <sup>-</sup>	$10^2$	0,345	-4,15
Fe(III)	$10^2$	0,245	-31,85	Ox <sup>2-</sup>	$10^2$	0,355	-1,38
	10	0,295	-18,0	Trtt <sup>2-</sup>	$10^2$	0,33	-8,31
	1	0,313	-13,01	Cit <sup>3-</sup>	$10^2$	0,35	-2,77
Co(II)	$10^2$	0,06	-83,1	EDTA	$10^2$	0,00	-99,72
	10	0,02	-94,18		10	0,01	-96,95
	1	0,005	-98,33	Ascorb	$10^2$	0,36	0

reducir las interferencias de Zn(II) en concentración igual a la de cobre (I) y de Zr(IV) y Th(IV) en concentración 10 veces superior a la de cuproso, con un error en la absorbancia del 6 y 11 % respectivamente. No se han obtenido resultados positivos con Fe(II y III) y Hg(II).

- b) Se han conseguido reducir las interferencias, en las siguientes condiciones de trabajo:

*Sobre la disolución que contiene cobre (II) ( $0,5 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M}$ ) y catión interferente, se adicionan 10 ml de  $\text{CLNH}_4\text{-NH}_4\text{OH } 1\text{M}$ , (pH 9,2) y se retira el precipitado originado.*

*En la disolución anterior, exenta de precipitado, se adicionan 10 ml de hidroxilamina (1 %) y se somete a calefacción durante 2 minutos a pH 2,5.*

*Se adiciona en la disolución que contiene ión cuproso, el reactivo ( $1,5 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M}$ ).*

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla XVI; comparados con los expuestos en la Tabla XV, se observa que se ha conseguido eliminar gran parte de las interferencias.

- c) Para eliminar las interferencias producidas por iones que no son posibles anular según los dos apartados anteriores, se han intentado eliminar adicionando un gran exceso de reactivo ( $20 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M}$ ) respecto a la

TABLA XVI

ELIMINACION DE INTERFERENCIAS, UTILIZANDO  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$  1M,  
COMO AGENTE PRECIPITANTE.

Ión inter- ferente	$\frac{[\text{Int}]}{[\text{Cu(I)}]}$	$\lambda = 425 \text{ nm}$		$\lambda = 590 \text{ nm}$	
		A	% error	A	% error
-	-	0,8		0,36	
Be(II)	$10^2$	0,72	-10,0	0,34	-5,54
Al(III)	$10^2$	0,61	-23,75	0,28	-22,16
Cr(III)	$10^2$	0,19	-76,25	0,086	-75,89
Mn(II) (1)	$10^2$	0,1	-87,5	0,036	-89,74
Zr(IV)	$10^2$	0,48	-40,0	0,2	-44,32
Ag(I) (2)	$10^2$	0,71	-11,25	0,33	-8,31
Sn(II)	10	0,33	-58,75	0,15	-58,17
Hg(I)	$10^2$	0,73	-8,75	0,32	-11,08
Hg(II)	$10^2$	0,75	-6,25	0,34	-5,54
Pb(II)	$10^2$	0,74	-7,5	0,325	-9,69
Bi(III)	$10^2$	0,61	-23,75	0,27	-24,93
La(III)	$10^2$	0,67	-16,25	0,30	-16,62
Ce(III)	$10^2$	0,70	-12,5	0,32	-11,08
Dy(III)	$10^2$	0,56	-30,0	0,245	-31,85
Th(IV)	$10^2$	0,55	-31,25	0,25	-30,47

(1) : Agente precipitante  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M

(2) : Agente precipitante  $\text{ClH}$  1M

concentración de cobre (I) ( $0,5 \text{ ml } 10^{-2} \text{ M}$ ) y de ión interferente.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XVII, donde se observa que se eliminan la mayoría de las interferencias, cuando el ión interferente está en gran concentración respecto a la de cuproso; resultan totalmente eliminadas con errores comprendidos entre  $+3,75 \%$  y  $-2,5 \%$  cuando el cobre (I) y catión interferente están en la misma concentración, excepto Fe (II y III).

*Los iones expuestos en la Tabla XVI, no se muestran en ésta, con objeto de no hacerla confusa ya que resultan en estas condiciones totalmente eliminadas las interferencias producidas por éstos, con errores menores del 2 %.*

### Conclusión.

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que las interferencias encontradas entre los 32 cationes estudiados, son las correspondientes al Fe(II y III); con hierro(III) no por el catión en sí, sino porque al tratar la solución que contiene cobre (II) con hidroxilamina, éste se reduce a ferroso.

Las interferencias aniónicas de entre 17 iones estudiados de tipo complejante corresponden a EDTA,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$ , este último debido al color que presenta este ión en solución.

TABLA XVII

ELIMINACION DE INTERFERENCIAS, UTILIZANDO UN GRAN  
EXCESO DE REACTIVO.

Ión inter- ferente	$\frac{[Int]}{[Cu(I)]}$	$\lambda = 425 \text{ nm}$		$\lambda = 590 \text{ nm}$	
		A	% error	A	% error
-	-	0,8		0,36	
V(IV)	10	0,82	+2,5	0,355	-1,38
V(IV) ,	1	0,81	+1,25	0,36	0
V(V)	10	0,83	+3,75	0,355	-1,38
V(V)	1	0,82	+2,5	0,36	0
Mn(II)	10	0,83	+3,75	0,365	+1,38
Mn(II)	1	0,78	-2,5	0,35	-2,77
Co(II)	10	1,3	+62,5	0,36	0
Co(II)	1	0,81	+1,25	0,355	-1,38
Ni(II)	10	0,93	+16,25	0,355	-1,38
Ni(II)	1	0,82	+2,5	0,36	0
Zn(II)	10	0,82	+2,5	0,35	-2,77
Zn(II)	1	0,79	-1,25	0,35	-2,77
Pd(II)	10	0,93	+16,25	0,42	+16,62
Pd(II)	1	0,83	+3,75	0,365	+1,38
Cd(II)	10	0,78	-2,5	0,345	-4,15
Cd(II)	1	0,79	-1,25	0,355	-1,38
Pt(IV)	10	0,81	+1,25	0,35	-2,77
Pt(IV)	1	0,8	0	0,355	-1,38

## COBRE (II)

La clave de la estereoquímica de los complejos de cobre (II) la da la configuración  $d^9$ , del ión metálico.

La mayoría de sus complejos son octaédros distorsionados, en los que cuatro posiciones de la esfera de coordinación (en el plano X-Y) se ocupan con ligandos próximos al ión metálico y las otras dos, sobre el eje Z, son ocupadas por otros ligandos arriba y abajo del metal, a mayor distancia. Esta estructura alterada, es debida, probablemente, al efecto JAHN-TELLER, que aparece cuando un complejo tiene dos o más niveles de energía que son equivalentes en el estado fundamental, dando lugar a una distorsión del sistema para llegar a tener un único nivel de menor contenido energético y, por tanto, de mayor estabilidad.

El ión cobre (II) forma también complejos de coordinación cuadrangular en los que debiera considerarse, más como caso extremo de distorsión octaédrica debido al efecto JAHN-TELLER, que como tipo de coordinación diferente.

(I)

.u-

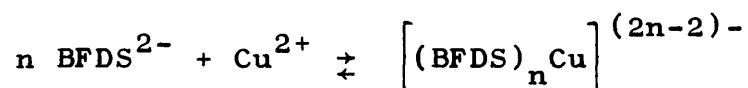
Además de los complejos cuadrangulares, que se confunden con los complejos octaédricos con distorsiones tetragonales, que forman la mayoría de los complejos de Cu(II), se conocen otros casos de estereoquímica, la más importante de ellas es la tetraédrica distorsionada; en muchos casos es posible que la simetría tetraédrica esté determinada en cierta medida por las propiedades estéricas de los ligandos.

(I)



### Interpretación.

Los estudios realizados permiten admitir la existencia de un quelato de Cu(II)-BFDS verde esmeralda, estable en el intervalo de pH desde 1 a 13.



### B) ENMASCARAMIENTO.

La acción enmascarante de BFDS sobre las reacciones generales del cobre (II), se resume en la Tabla XVIII.

Experimentalmente se ha observado que BFDS enmascara las reacciones de precipitación de cobre (II) excepto las que tienen lugar con dietilditiotiocarbamato, cuprón y ácido sulfhídrico.

Con yoduro la solución toma coloración amarillo-verdosa.

Con exceso de cianuro, adquiere una tonalidad azul que inmediatamente pasa a amarilla por reducción del Cu(II) a Cu(I).

Con ácido sulfhídrico, la solución cambia su color a pardo por precipitación de SCu.

TABLA XVIII

ENMASCARAMIENTO DEL COBRE (II)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	Disolución parda oscura por precipitación del sulfuro	↓SCu
IK 0,5M	Coloración amarilla verdosa	(*) BFDS-Cu(II)-I <sup>-</sup>
CNK 2M	Con gran exceso de cianuro, la disolución adquiere color que evoluciona a amarillo.	(*) BFDS-Cu(I)-CN <sup>-</sup>
Fe(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SCNK 0,5M	No se observa reacción	-
Hg(SCN) <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> Zn	No se observa reacción	-
Dietilditio-carbamato sódico (DDTC) 1 %	Color pardo	Cu(II)-DDTC
Cuprón 5 %	Precipitado verde La reacción es muy lenta.	Cu(II)-Cuprón

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

BFDS inhibe la reacción de cuprón-Cu(II) cuando se lleva a cabo la prueba sobre papel y la retarda cuando se efectúa en placa.

### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones que contenían reactivo y catión en concentraciones  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Los espectros obtenidos frente a blancos preparados de igual manera a distintos pH exhiben variaciones en la forma del espectro, en la posición de los picos de las bandas de absorción y en la magnitud de la absorbancia, observándose que a  $\text{pH} < 5$  aparecen dos máximos muy definidos a 250 y 325 nm, siendo más sensible el correspondiente a 250 nm.

Para  $\text{pH} > 5$  la banda a 250 nm desaparece y el máximo a 325 nm se intensifica a la par que aparece otro menos intenso a 305 nm.

En la Fig. 31 a, se exponen los espectros de absorción a pH 3,5-4 y pH 6,5-7,5 por ser éstos los más representativos; en la zona visible no aparecen bandas debido a que el complejo formado es verde pálido

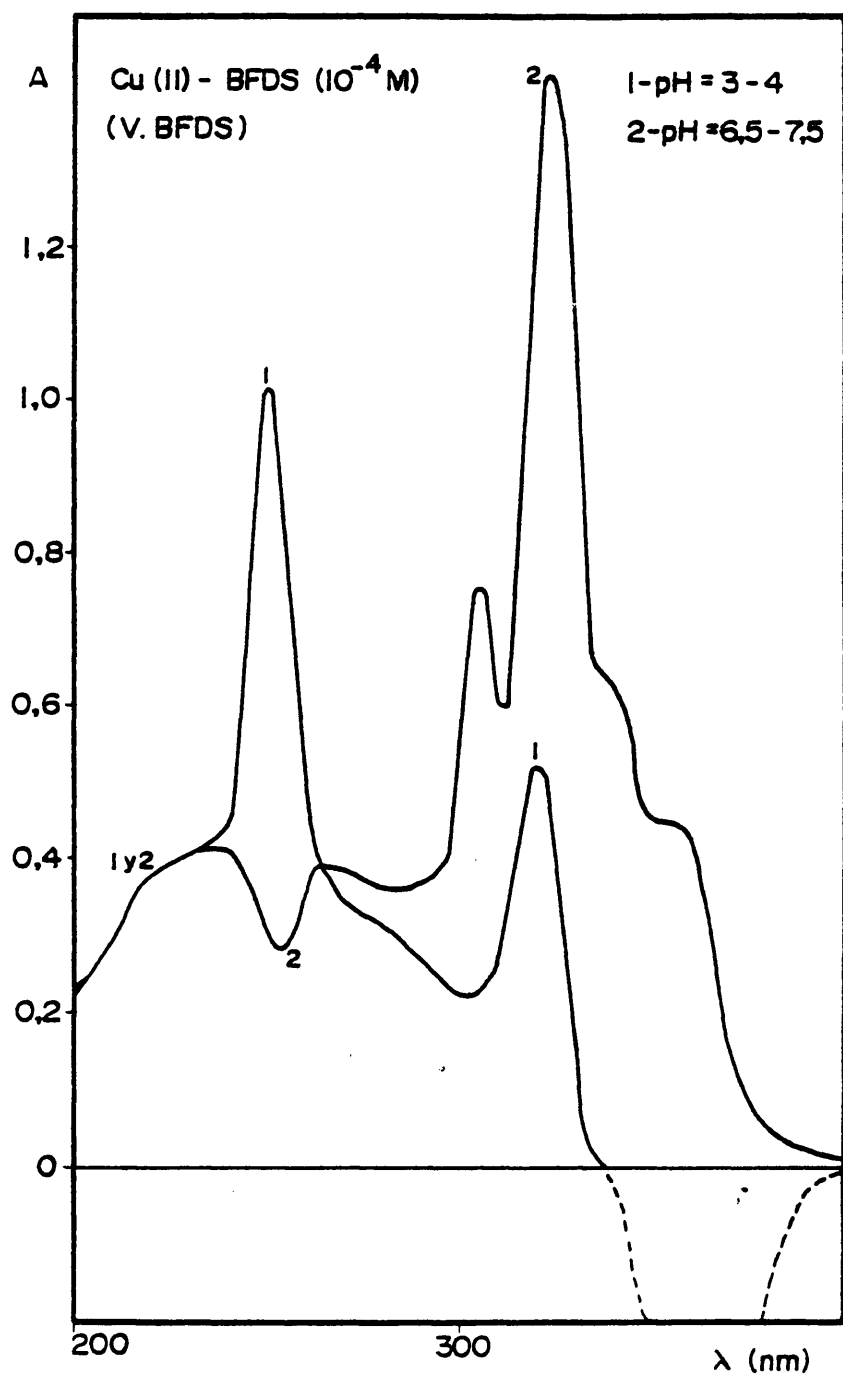


Fig. 31 a

a estas concentraciones. A pesar de que las bandas a 250 y 325 nm son muy intensas, las medidas son poco precisas debido a las bandas tan intensas que presentan reactivo y complejo en la región U.V.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

En la Fig. 31 b, se representa la influencia que ejerce la variación del pH sobre las absorbancias a 250 y 325 nm de los posibles complejos de Cu(II)-BFDS. Se observa que a 250 nm, se obtiene el máximo valor de la absorbancia a pH 3-4, de pH 4 a 5,5 hay una disminución brusca de la misma, para mantenerse constante en el intervalo de pH 5,5-10. A pH>10 se aprecia una ligera disminución en los valores de absorción.

A 325 nm, se observa un aumento progresivo de la absorbancia, obteniéndose su valor máximo a pH 6,5-7,5; por lo que se elige como pH óptimo el de 7,0 para esta longitud de onda y 3,5 para 250 nm.

#### Interpretación de los resultados.

De acuerdo con los valores de pK que tiene el reactivo, se puede interpretar que la especie iónica del ligando que reacciona a pH<5 es el "zwitterión" BFDSH<sup>-</sup>; como a estos valores de pH el ión Cu(II)

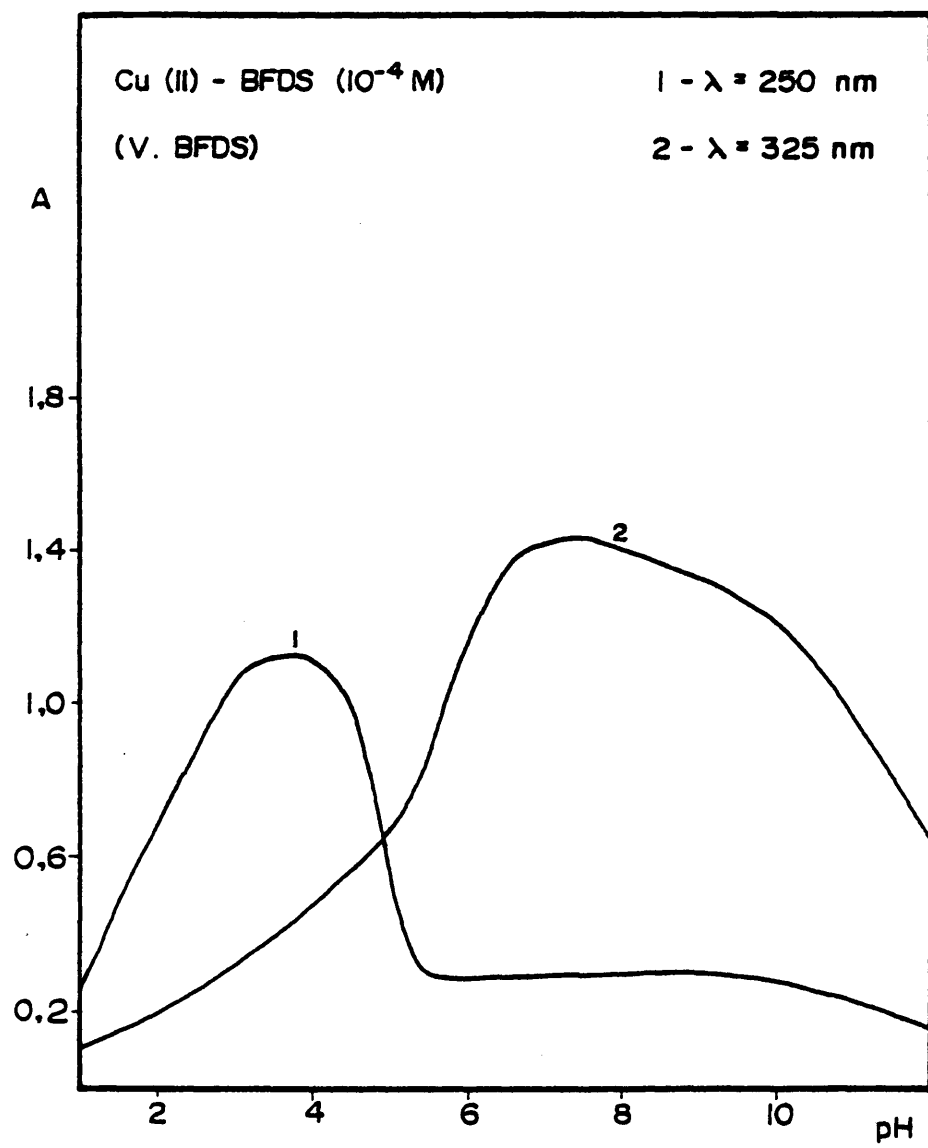
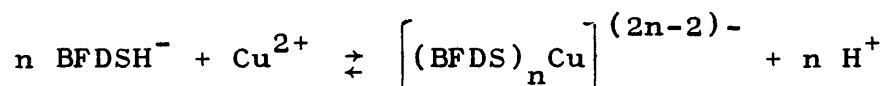
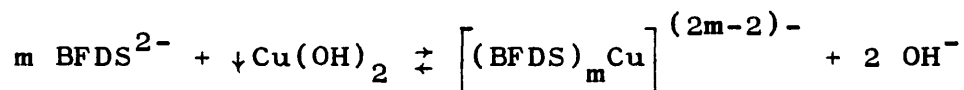


Fig. 3I b

existe en solución como  $\text{Cu}^{2+}$ , el posible mecanismo de reacción debe ser:



La especie iónica del reactivo que reacciona a pH 7,0 es  $\text{BFDS}^{2-}$ , el  $\text{Cu(II)}$  a partir de pH 5, existe en solución como  $\text{Cu(OH)}_2$  precipitado, por lo que la reacción que puede asignarse a la formación del quelato es:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

A  $\text{pH} < 5$  se forma un complejo, la especie de reactivo que entra a formar parte del mismo es  $\text{BFDSH}^-$ ; el pH óptimo de formación es 3,5.

A  $\text{pH} > 5$ , la especie de reactivo que interviene en la formación del quelato es  $\text{BFDS}^{2-}$ , siendo el pH óptimo de formación 7,0.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas espectrofotométricas a 250 y 325 nm, para el estudio de la composición de los posibles complejos formados a pH 3,5 y 7,0 respectivamente. El método aplicado es el de la fracción molar. No ha sido posible aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y ha sido necesario, como se ha dicho, efectuar las medidas frente al reactivo.

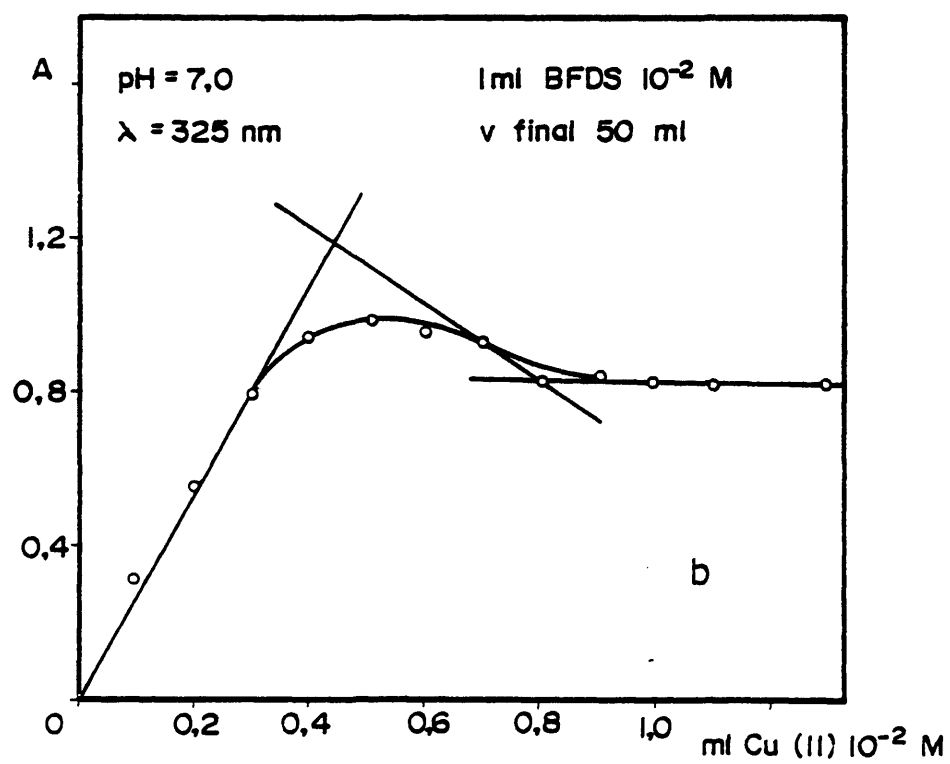
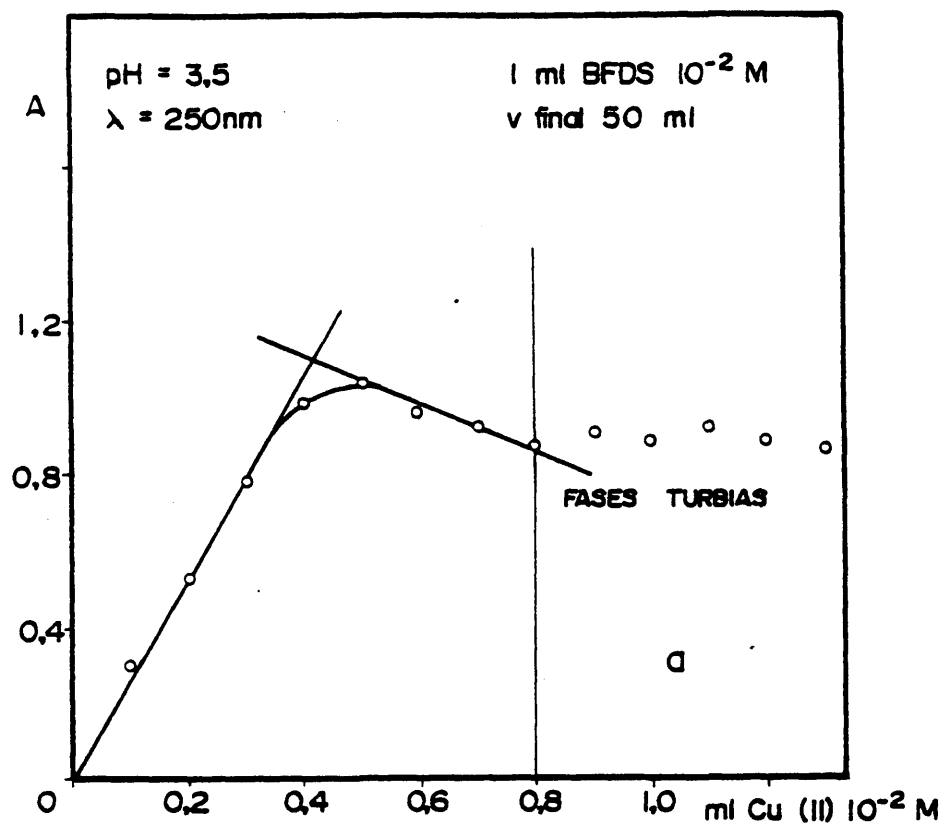
##### Método de la fracción molar.

Las medidas se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo,  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de cobre (II); los resultados obtenidos se representan en las Figs. 32 a y b.

En la gráfica obtenida a pH 3,5 y  $\lambda = 250$  nm, se observan dos rectas que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ . Cuando la concentración de catión es igual o mayor a la del reactivo, se produce una turbidez abundante, posiblemente debido a un monoquelato insoluble.

En la gráfica obtenida a pH 7,0 y  $\lambda = 325$  nm, se ob-





**Fig. 32**

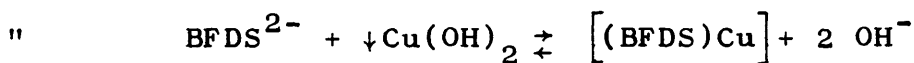
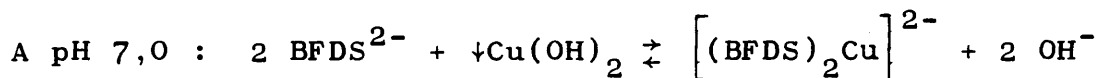
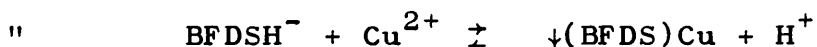
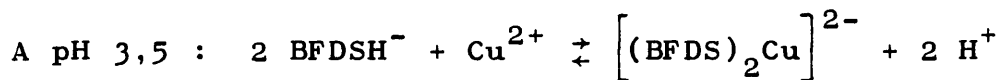
servan tres tramos rectos de distinta pendiente, que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$  y  $1/1$ , siendo el bisquelato verde y el monoquelato verde azulado.

### Interpretación de los resultados.

A la vista de los resultados se llega a la conclusión de que a pH 3,5 se forma un bisquelato y un monoquelato (insoluble) con máximos de absorción a 250 nm.

A pH 7,0 se forma un bisquelato verde y un monoquelato verde azulado, con máximos de absorción a 325 nm.

Las reacciones que posiblemente tienen lugar son:



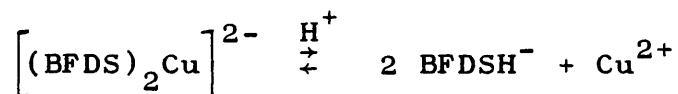
A pH 3,5 la pendiente del primer tramo de la curva correspondiente a la formación creciente del bisquelato, toma un valor dado por la absortividad molar,  $\epsilon$ , de  $13250 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , cuando se realizan las medidas de la absorbancia a 250 nm; el valor de la constante global aparente de disociación del comple-

jo formado, se calcula según el método del grado de disociación.

En el punto de corte de las dos rectas, el valor de la absorbancia  $A_1$  es de 1,09 correspondiente al complejo sin disociar. Disociado tiene una absorbancia  $A_2 = 1,0$  luego el grado de disociación  $\alpha$ , tiene un valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,09}{1,09} \times 100 = 8,3 \%$$

La reacción en el equilibrio del complejo a pH 3,5 y estequiometría M/L = 1/2 será:



Si el bisquelato no estuviera disociado, su concentración sería:  $C_0 = 0,42 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ ; como por cada 100 moles se disocia  $\alpha$ . la concentración en el equilibrio será  $C_0(1-\alpha)$ . La constante global aparente de disociación tiene un valor a 20 °C (temperatura ambiente):

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,42 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,083^3}{1 - 0,083} =$$

$$= 1,7 \times 10^{-11}$$

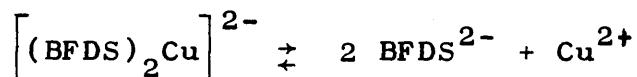
$$\text{pK} = 10,8$$

A pH 7,0 y  $\lambda = 325 \text{ nm}$ , la pendiente del primer tramo

recto que corresponde a la formación del bisquelato, tiene un valor dado por la absorptividad molar,  $\epsilon'$ , de  $13500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el grado de disociación de este complejo es:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,18}{1,15} \times 100 = 15,6 \%$$

La reacción de disociación en el equilibrio será:

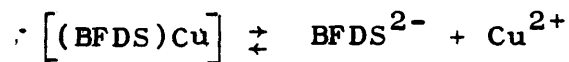


y la constante global aparente de disociación a 20 °C (temperatura ambiente):

$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,43 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,15^3}{1 - 0,15} =$$

$$pK' = 9,9 \quad = 1,2 \times 10^{-10}$$

El monoquelato formado a ese mismo pH, tiene un grado de disociación  $\alpha'' = 2,3 \%$ . Su constante aparente de disociación, se ha calculado teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:



$$K'' = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,8 \times 10^{-2} \times 1/50 \times 0,023^2}{1 - 0,023} = 8,7 \times 10^{-8}$$

$$pK'' = 7,1$$

F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de cobre (II)  $10^{-2}$  M, se midieron las absorbancias a 250 y 325 nm a pH 3,5 y 7,0 respectivamente.

Se ha observado que esta ley se cumple en el intervalo de concentraciones de 1,3 y 3,8 ppm de Cu(II) en los dos casos, en presencia de 107 ppm de reactivo.

G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- A pH 3,5 se forman dos complejos de estequiometría M/L =  $\frac{1}{2}$  y 1/1, el segundo insoluble. La absorptividad molar del bisquelato es  $\epsilon = 13250 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . El pK de dicho complejo tiene un valor de 10,8 y está disociado a temperatura ambiente de 20 °C un 8,3 %.

- A pH 7,0 se obtienen también dos complejos de estequiometría M/L =  $\frac{1}{2}$  y 1/1. La absorptividad molar del bisquelato es  $\epsilon' = 13500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; su grado de disociación  $\alpha'$ , es 15,6 % y con un valor de  $\text{pK}' = 9,9$ . El monoquelato formado a ese mismo pH está disociado un 2,3 % y tiene un  $\text{pK}'' = 7,1$ .

- La ley de Lambert-Beer se cumple a los dos pH en el intervalo de concentraciones de 1,3 y 3,8 ppm, cuando se añaden 107 ppm de BFDS.

SEGUNDA Y TERCERA SERIE DE TRANSICION

LANTANIDOS Y ACTINIDOS

## ELEMENTOS DE LA SEGUNDA Y TERCERA SERIE DE TRANSICION.

### LANTANIDOS Y ACTINIDOS.

#### Comparación con la primera serie.

Los elementos de un grupo dado perteneciente a la segunda o tercera serie de transición poseen en general, propiedades químicas similares a los elementos de la primera serie, pero también presentan diferencias definidas con los mismos. El Co(II) forma numerosos complejos tetraédricos y octoédricos, y es, además, el estado de oxidación característico del cobalto en medio acuoso. En cambio el Rh(II) e Ir(II) son estados poco frecuentes y relativamente poco importantes. De forma análoga, el ión  $Mn^{2+}$  es muy estable, mientras que en el caso del Tc y Re el estado divalente se presenta únicamente en algunos complejos. El Cr(III) forma un gran número de amino-complejos catiónicos, por el contrario el Mo(III) y el W(III) no son estados estables y sólo forman algunos complejos, ninguno de los cuales es estable. Otro ejemplo es el de Cr(VI) que forma compuestos que son agentes oxidantes fuertes y que, por tanto posee una química muy limitada, y, el Mo(VI) y W(VI), que son muy estables y forman una serie muy numerosa de oxoaniones polinucleares. Algunas de las características importantes de los elementos de la segunda y tercera serie de transición, comparados con los de la primera serie son:



- El llenado de los orbitales  $4f$  en los elementos lantánidos provoca una contracción gradual de los radios atómicos. Este fenómeno denominado "contracción de los lantánidos", hace que el aumento del tamaño de los elementos de la tercera serie respecto a los de la segunda, no sea significativo.
- Los estados de oxidación superiores de los elementos de transición más pesados, son generalmente más estables que los correspondientes a los elementos de la primera serie. Los elementos Mo, W, Tc y Re forman oxoaniones que son fáciles de reducir, mientras que los compuestos análogos de los elementos de la primera serie son, cuando existen, oxidantes fuertes.
- Los aquoiones que poseen estados de valencia bajos e intermedios son en general poco importantes para cualquiera de los elementos de transición más pesados; algunos de ellos, tales como Zr, Hf y Re no forman aparentemente ningún complejo catiónico simple. En muchos de ellos, los oxo y halocomplejos aniónicos desempeñan un papel preponderante de la química en solución acuosa, con excepción de algunos como Ru, Rh, Pd y Pt, que también dan lugar a la formación de importantes complejos catiónicos.
- Una característica importante de los elementos más pesados es su tendencia a formar compuestos de bajo momento

de spin, lo que implica que en los estados de oxidación con número impar de electrones d, existe a menudo un sólo electrón no apareado y que los iones con número de electrones d par, son generalmente diamagnéticos.

El hecho de que los orbitales que se van llenando sean del tipo f, hace que los actínidos tengan ciertas características análogas a las de los lantánidos. A pesar de que existen similitudes importantes, también se obtienen en algunos casos marcadas diferencias. Las diferencias pueden atribuirse principalmente al menor "apantallamiento" de los electrones externos de los orbitales 5 f respecto a los 4 f.

Los actínidos poseen mayor tendencia a formar complejos que los lantánidos, que forman, casi exclusivamente, enlaces de tipo iónico. La diferencia de comportamiento entre los actínidos y lantánidos se atribuye generalmente a la formación de enlaces covalentes por parte de los primeros, utilizando orbitales híbridos que involucran los electrones 5 f.

## CIRCONIO (IV)

### A) REACCION.

En medio ácido (pH=2) el circonio reacciona con BFDS dando lugar a un precipitado abundante amarillo anaranjado, que por acción del calor (temperatura de ebullición) evoluciona a rosa.

Sensibilidad: pD = 4,7

### Composición y Estequiometría del precipitado.-

Disuelto en ácido clorhídrico 2M, se comprueba la existencia de circonio con alizarina, S, y, BFDS con ión ferroso.

En el estudio realizado para ver su estequiometría, se ha llegado a la relación molar 1:1 de reactivo:cación.

### Propiedades del precipitado.

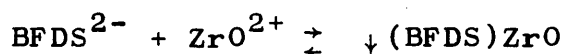
- a) El precipitado es insoluble en exceso de BFDS.
- b) Tratado con álcalis, se transforma en otro precipitado blanco de hidróxido de circonio liberándose BFDS que pasa a la disolución (pH=10,5).
- c) El precipitado no se disuelve en ácido acético 2M, pero sí en ácidos minerales (clorhídrico 2M

o nítrico 2M, aunque con dificultad y fácilmente en sulfúrico 2M o clorhídrico 5M).

### Interpretación.

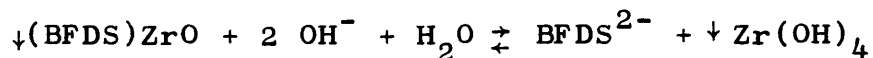
#### a) Especie que origina el precipitado.

Parece ser que la especie insoluble que forma el circonio (IV) con BFDS corresponde a:



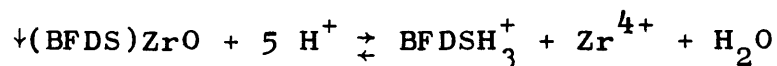
#### b) Comportamiento frente a álcalis.

La transformación del precipitado en hidróxido de circonio, se explica por la gran insolubilidad de éste:



#### c) Comportamiento frente a ácidos concentrados.

El Zr(IV) es un catión muy ácido, y esta característica le impide formar complejos con ligandos de tipo ácido como es  $\text{BFDSH}_3^+$



### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla XIX, se exponen los ensayos realizados y resultados obtenidos; se puede observar que el precipitado de Zr(IV)-BFDS, se disuelve en los reactivos

TABLA XIX

ENMASCARAMIENTO DEL CIRCONIO (IV)

Reacción	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Precipitado blanco denso	$\downarrow \text{Zr}(\text{OH})_4$
$\text{NH}_4\text{OH}$ 2M	Precipitado blanco denso (pH=10,5)	$\downarrow \text{Zr}(\text{OH})_4$
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ 0,5M	Disolución del precipitado inicial; por acción del calor, precipita blanco coposo. (pH=10,5)	$\downarrow (\text{CO}_3)_2\text{Zr}$
$\text{S}(\text{NH}_4)_2$ (s)	Por hidrólisis precipita blanco denso.	$\downarrow \text{Zr}(\text{OH})_4$
$\text{PO}_4\text{HNa}_2$ 0,5M	Precipitado blanco	$\downarrow (\text{PO}_4\text{H})_2\text{Zr}$
$\text{H}_2\text{O}_2$ 3 %	En medio ácido no se observa reacción; en medio alcalino se disuelve totalmente el precipitado con color amarillo.	$\text{Zr}_2\text{O}_9$ (35)
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 0,5M	Disolución del precipitado inicial	$[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$
Alizarina S 1 %	En medio ácido precipita rojo violeta	$\downarrow \text{Alizarina S-Zr(IV)}$

generales del circonio (IV) por formación de los correspondientes compuestos del catión con cada uno de los reactivos ensayados.

Con agua oxigenada en medio ácido, no se observa reacción alguna, pero en medio alcalino el precipitado de  $\text{Zr(IV)-BFDS}$  se disuelve totalmente obteniéndose una solución de color amarillo.

## MOLIBDENO (VI)

El Mo(VI) tiene el nivel 4 d, vacío de electrones. La mayoría de sus complejos son aniónicos con átomos de oxígeno como ligandos. Se conocen numerosos compuestos de Mo(VI) en los que existe uno o más átomos de oxígeno unidos al molibdeno mediante enlaces múltiples ( $\text{Mo} = \text{O}$ ).

También se conocen oxocomplejos que poseen puentes oxo ( $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ ), lineales o no lineales; estos oxocomplejos presentan ciertas similitudes con los de cromo.

### A) REACCION.

Reacciona con BFDS dando lugar a una coloración amarilla pálida, estable al calor (temperatura de ebullición) y al tiempo (4 horas) a cualquier pH.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 3,6$

Comportamiento de BFDS sobre compuestos de molibdeno (VI).

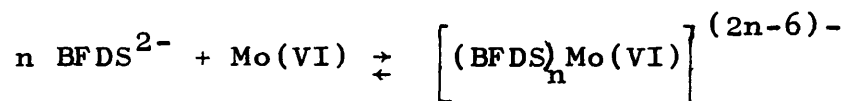
Al adicionar BFDS sobre el precipitado blanco de ácido molíbdico, éste se disuelve siendo la solución de color amarillo.

El precipitado de fosfomolibdato amónico es insoluble en BFDS; sometido a ebullición se disuelve con dificultad dando una solución amarilla.

El sulfuro de molibdeno (VI), también es insoluble en BFDS incluso a ebullición.

### Interpretación.

De acuerdo con el estudio realizado, parece ser que el molibdeno (VI) da lugar a un quelato cuando reacciona con BFDS, de color amarillo, La posible reacción será:



### B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones generales de molibdeno (VI) resumidas en la Tabla XX indican que los únicos precipitados capaces de formarse son el sulfuro de molibdeno y ferrocianuro de molibdeno.

Al reducir el molibdeno (VI) con cloruro estannoso en medio ácido y en presencia de BFDS, se origina una coloración violeta de un posible quelato formado por molibdeno (V] y BFDS. La sensibilidad de la reacción viene dada por un  $pD = 4,7$ .



TABLA XX

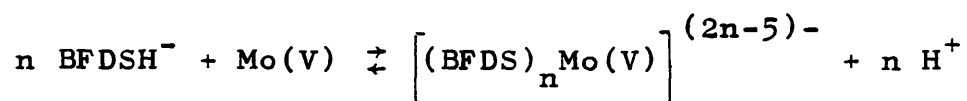
ENMASCARAMIENTO DE MOLIBDENO (VI)

Reacción	Fenómeno observado	Producto de reacción
$\text{SO}_4\text{H}_2$ 2M	No se observa reacción	-
$\text{SO}_4\text{H}_2$ (c)	Residuo verde intenso	(*) $\text{Mo(VI)}-\text{SO}_4-\text{BFDS}$
$\text{SH}_2$	Precipitado pardo en medio ácido, con dificultad	$\downarrow \text{S}_3\text{Mo}$
$\text{Fe(CN)}_6\text{K}_4$ 0,5M	En medio ácido origina precipitado pardo rojizo	$\downarrow \text{Fe(CN)}_6(\text{MoO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{PO}_4\text{Na}_3$ 0,5M	No se observa reacción	-
SCNK 0,5M	En medio ácido sulfúrico (1M), origina color verde intenso por tratamiento con $\text{Sn}^{2+}$	(*) $\text{SCN-Mo(V)}-\text{BFDS}$
$\text{Cl}_2\text{Sn}$ 5 %	En medio ácido se origina una coloración violeta.	(*) $\text{MoO}^{3+}-\text{Cl}^--\text{BFDS}$

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

[\*] El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

La reacción que posiblemente tendrá lugar es:



O bien un complejo del azul de molibdeno  $\text{MoO}_4(\text{MoO}_2)_2$  (36) con BFDS, pues como se ha podido comprobar reacciona este reactivo con ambas valencias del Mo y el espectro de absorción obtenido sugiere esta posibilidad. El azul de molibdeno presenta un máximo de absorción a 700-800 nm y este complejo violeta lo presenta desplazado hipsocrómicamente a 540-550 nm (Fig. 33).

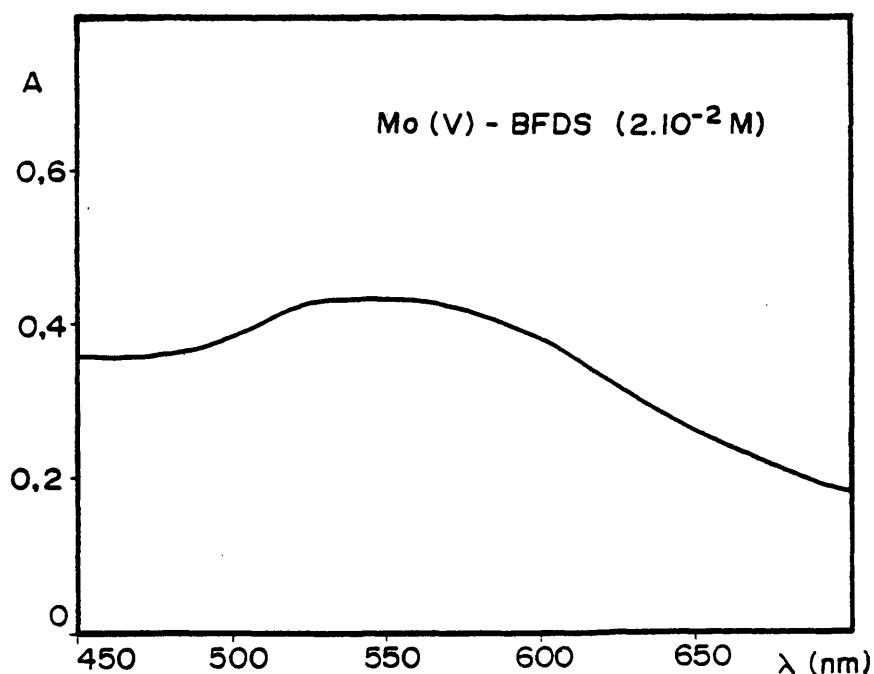


Fig. 33

### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la región comprendida entre 200 y 400 nm; para ello se utilizaron disoluciones que contenían reactivo e ión en concentraciones  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Los espectros obtenidos frente al reactivo, a distintos pH, presentan variaciones en la forma del espectro, en la posición de los máximos de absorción y en la magnitud de sus absorbancias.

En la Fig. 34 a, se muestran las curvas espectrales obtenidas a los pH óptimos 2,0 y 5,5-6 no mostrando las intermedias para no hacer confusa la gráfica.

Se puede observar que a pH 2,0 aparece un máximo de absorción a 247 nm y una banda menos intensa en la zona de 300 a 326 nm; a partir de 335 nm el posible complejo, responsable de estas bandas se hace hipocrómico respecto al reactivo.

A pH 5,5-6, se observa que el máximo correspondiente a 247 nm desaparece, así como la banda de 305-326 nm se intensifica, correspondiendo el máximo valor de intensidad a 326 nm.

Debido a que el posible complejo formado es amarillo

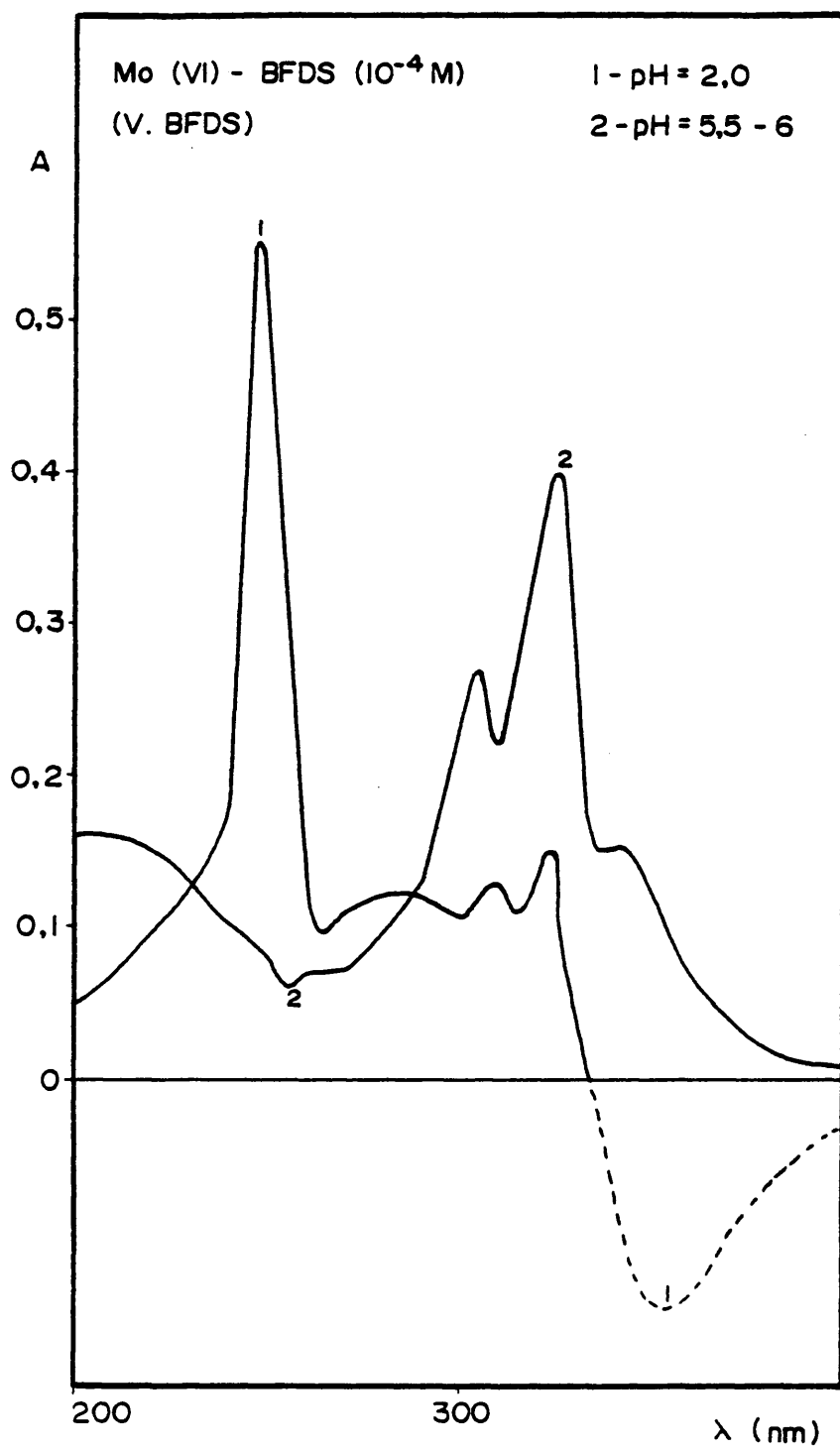


Fig. 34 a

muy pálido no se observan bandas de absorción en la región visible.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

La influencia que ejerce la variación del pH sobre los valores de absorción del complejo Mo(VI)-BFDS, se muestran en la Fig. 34 b.

En la gráfica obtenida a 247 nm, el máximo de absorbancia se obtiene a pH 2,0 a partir del cual disminuye su intensidad, hasta pH=5 en que se mantiene prácticamente constante, de donde se deduce que el posible complejo se forma a  $\text{pH} < 4$ .

A partir de pH 4 la banda de máximo a 326 nm sufre un efecto hipercrómico cuya máxima absorbancia se obtiene a pH 5,5-6; de pH 6 a 7 la absorbancia decrece bruscamente y a partir de pH 7 el posible complejo se destruye o presenta notable inestabilidad.

#### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, se deduce que la especie del reactivo que existe en solución a  $\text{pH} < 4$  es  $\text{BFDSH}^-$  y el Mo(VI) en forma catiónica se encuentra como  $\text{MoO}_2^{2+}$  por lo que la reacción que debe tener lugar es:

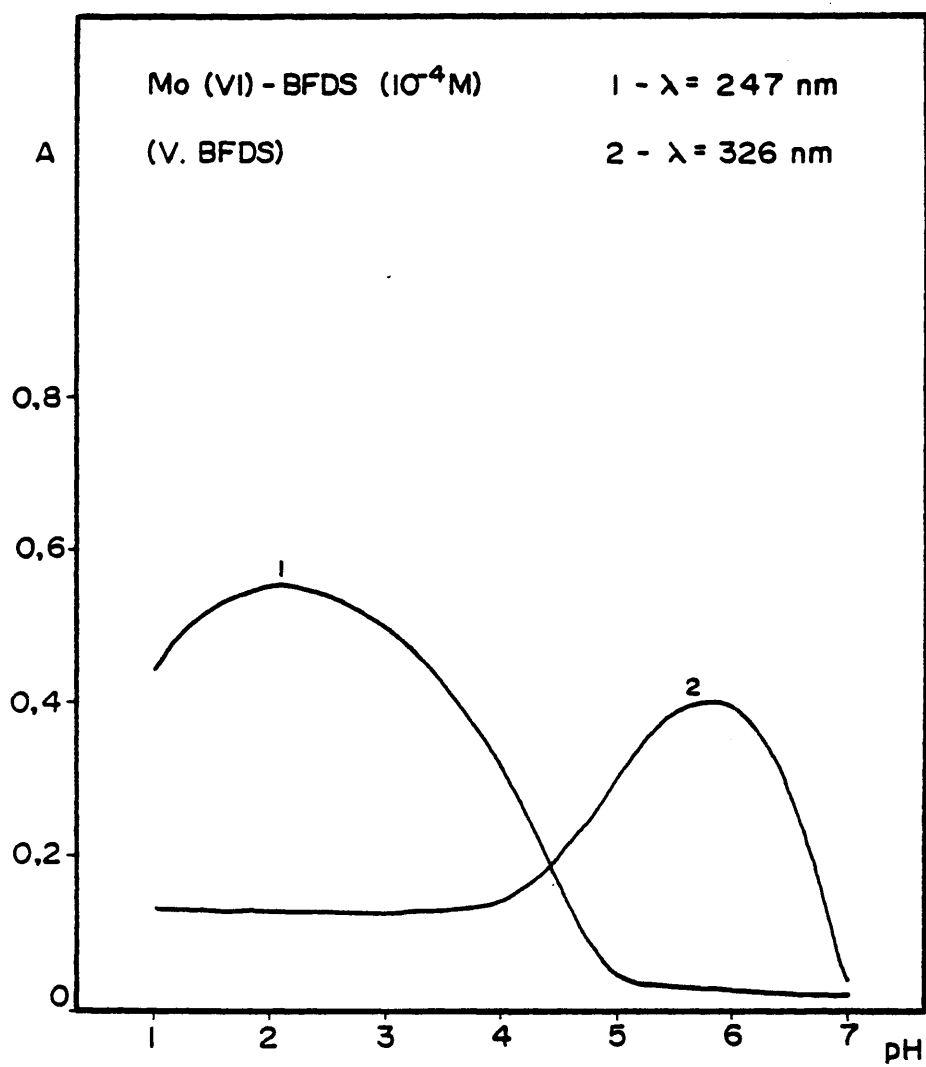
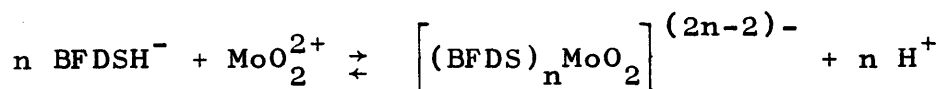
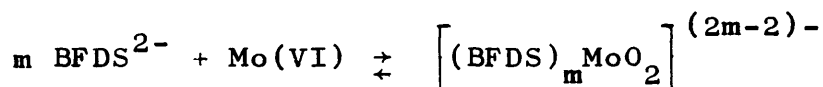


Fig. 34 b



A pH 5,5 el reactivo se encuentra en solución bajo la forma iónica  $\text{BFDS}^{2-}$  y el posible mecanismo de reacción que puede asignarse a la formación del complejo será:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

A  $\text{pH} \leq 4$ , se forma un complejo, con el máximo valor de absorbancia a 247 nm. La especie del reactivo que interviene en la formación del mismo es  $\text{BFDSH}^-$ ; el pH óptimo de formación es 2,0.

A  $\text{pH} > 5$  la especie predominante del reactivo es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el pH óptimo de formación del posible complejo es 5,5-6 y presenta su máximo valor de absorbancia a 326 nm.

### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han efectuado las medidas espectrofotométricas a 247 y 326 nm para el estudio de la composición de los posibles complejos formados a pH 2,0 y pH 5,5.

El método que se ha llevado a cabo es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y ha sido necesario efectuar las medidas como se ha dicho frente al reactivo.

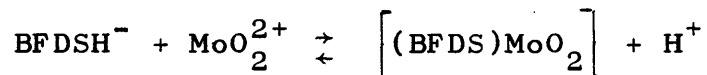
#### Método de la fracción molar.

Las medidas se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo,  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de molibdeno (VI); los resultados se muestran en las Figs. 35 a y b.

En la gráfica obtenida a pH 2,0 y  $\lambda = 247$  nm, se observan dos rectas de distinta pendiente que se cortan en la relación molar M/L = 1:1. A idénticos resultados se llega a pH 5,5 y  $\lambda = 326$  nm.

#### Interpretación de los resultados.

Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un monoquelato a pH 2,0. La reacción que posiblemente tenga lugar es:



A pH 5,5 se obtiene también un complejo de estequiometría M/L = 1:1, formado mediante la reacción:



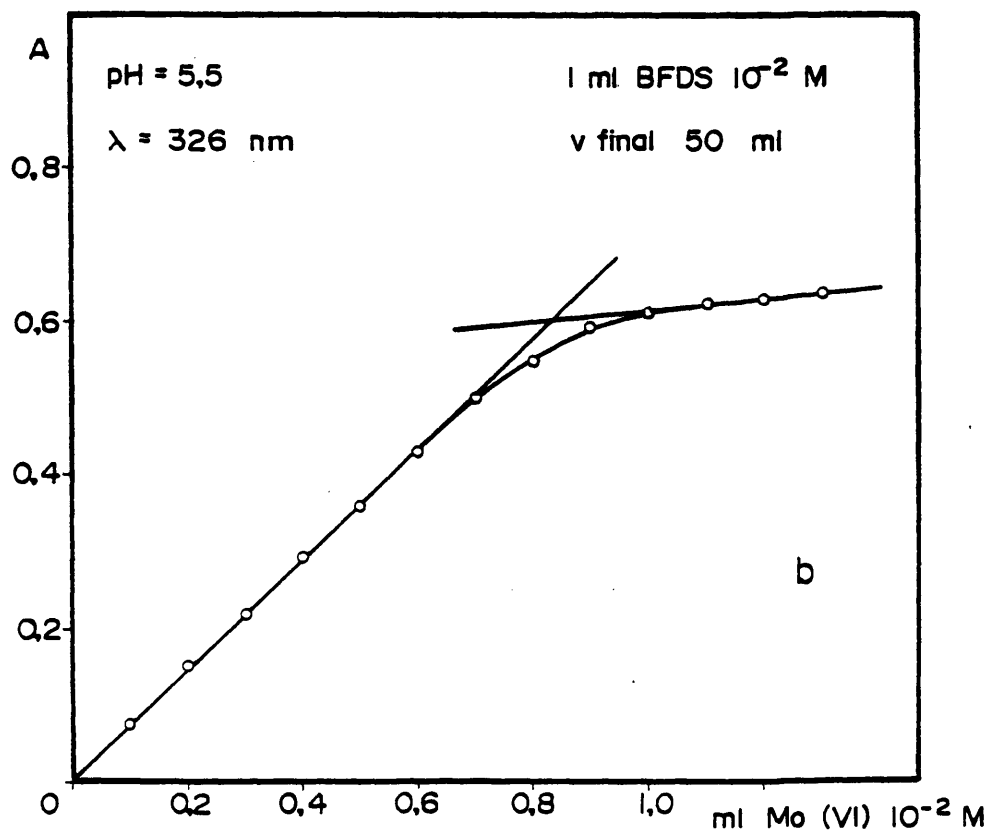
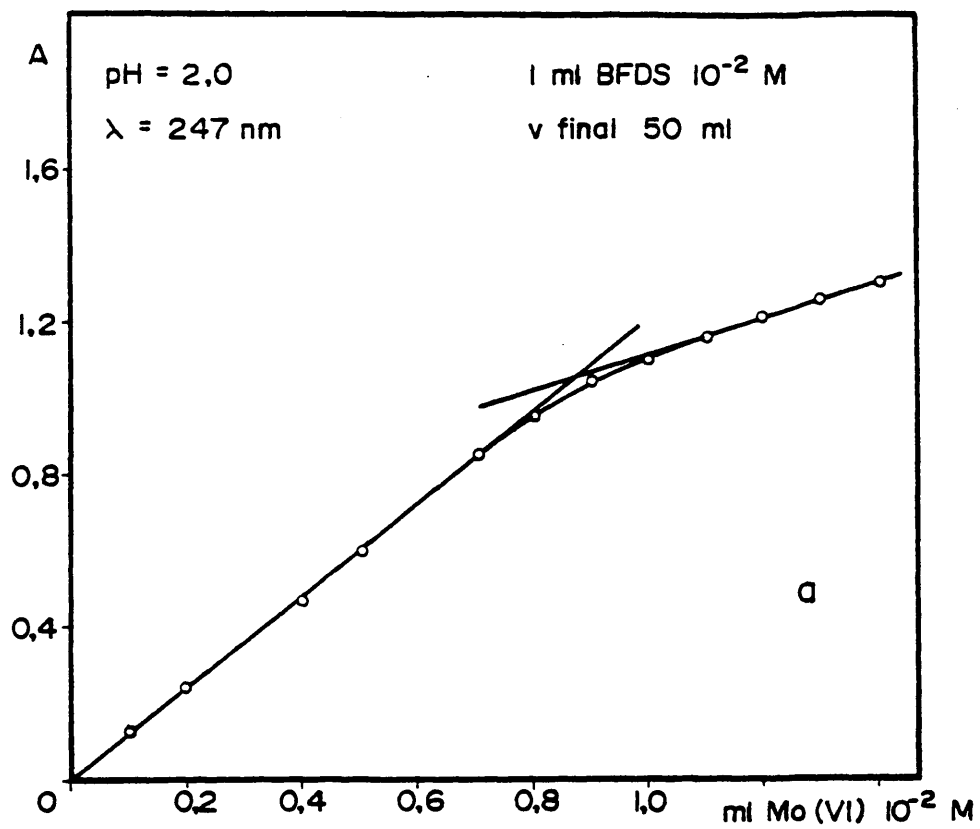
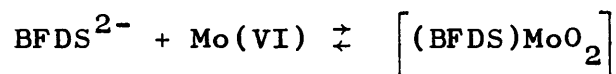


Fig. 35



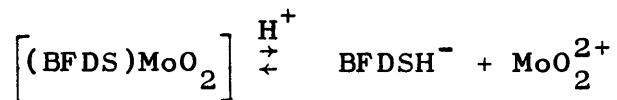
En la Fig. 35 a, aparecen dos rectas con distinta pendiente. La primera corresponde a la formación creciente del monoquelato, de absorptividad molar  $\epsilon = 6000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . La segunda de menor pendiente ( $\epsilon = 2381 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) es debida al exceso de Mo(VI).

El valor de la constante aparente de disociación del complejo, se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas tiene una absorbancia  $A_1 = 1,06$  correspondiente al complejo sin disociar. Disociado tiene una absorbancia  $A_2 = 1,03$ ; el grado de disociación  $\alpha$ , a 20 °C será:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,03}{1,06} \times 100 = 2,8 \%$$

El complejo formado en solución acuosa, estará en equilibrio con sus iones según la reacción:



La concentración del complejo si no estuviera disociado,  $C_0$ , tendría un valor  $= 0,87 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ . La concentración del complejo, que queda después de la disociación será  $C_0(1-\alpha)$ ; luego el valor de la constante aparente de disociación será:

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,87 \times 10^{-2} \times \frac{1}{50} \times 0,028^2}{1 - 0,028} = 1,4 \times 10^{-7}$$

$$pK = 6,9$$

A pH 5,5, Fig. 35 b, la pendiente del primer tramo recto que corresponde a la formación creciente del monoquelato, tiene un valor dado por la absortividad molar,  $\epsilon'$ , de  $3667 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . De forma análoga a la anterior, se ha calculado el grado de disociación y la constante aparente de disociación, obteniéndose un valor de  $\alpha' = 5 \%$  y un  $pK' = 6,4$ .

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  en 50 ml y de 0,1 a 1,0 ml de  $\text{Mo(VI)} 10^{-2} \text{ M}$ ; se midieron las absorbancias a 247 y 326 nm a pH 2,0 y 5,5 respectivamente.

Se ha observado que existe un buen cumplimiento de este ley para concentraciones de  $\text{Mo(VI)}$  comprendidas entre 2 y 13,4 ppm, en los dos casos.

#### G) CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- A pH 2,0 se forma un complejo de estequiometría M/L = 1:1. La absortividad molar del monoquelato es  $\epsilon = 6000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Dicho complejo se disocia a temperatura ambiente de 20 °C un 2,8 %. Tiene por tanto una constante aparente de disociación dada por su  $\text{pK} = 6,9$ .

- A pH 5,5 el monoquelato obtenido tiene una absorptividad molar de  $\epsilon' = 3667 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Su grado de disociación a 20 °C es del 5 % y su constante aparente de disociación es  $\text{pK}' = 6,4$ .

- La ley de Lambert-Beer se cumple en los dos casos de 2 a 13,4 ppm, cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

## PALADIO (II)

El paladio (II) posee configuración electrónica  $d^8$ . La estereoquímica común que presentan los complejos de Pd(II) es la cuadrado plana. Sin embargo existen pruebas de que pueden establecerse eventualmente interacciones débiles en las posiciones octaédricas vacantes; en el caso de los complejos en solución, es posible que esas posiciones se encuentren ocupadas por moléculas de solvente.

### A) REACCION.

En medio ácido (pH=2,5), reacciona con BFDS dando una solución amarilla, más pálida que la que tiene el catión en disolución. La coloración obtenida, es estable a la acción del calor (temperatura de ebullición) y al tiempo (4 horas).

Sensibilidad : pD = 4,8.

### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla XXI, se exponen los ensayos realizados y resultados obtenidos. Se observa que en presencia de BFDS, se inhiben las reacciones de precipitación del paladio (II).

TABLA XXI

ENMASCARAMIENTO DEL PALADIO (II)

Reacción	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	Se decolora ligeramente la solución amarilla. La decoloración no es instantánea	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> (*) y/o BFDS-Pd-NH <sub>3</sub>
SH <sub>2</sub>	Adquiere una tonalidad anaranjada la disolución	(*) BFDS-Pd-S(o SH <sup>-</sup> )
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa cambio aparente	-
IK 0,5M	Da lugar a una disolución amarilla anaranjada. Con el calor se acentúa el color naranja	(*) BFDS-Pd-I
(CN) <sub>2</sub> Hg	Por acción del calor, la solución adquiere color salmón pálido.	(*) BFDS-Pd-CN
Dimetil-glioxima 1 %	No se observa reacción	-
α nitroso-β naftol	La solución toma coloración anaranjada intensa	(*) BFDS-Pd-αNO-βN

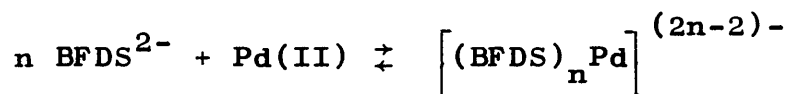
NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente, por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

Observación .- Las sales básicas de paladio (II) al igual que su sulfuro, ioduro y dimetilglioximato, son insolubles en un exceso de BFDS, incluso a ebullición. El cianuro de Pd(II), por acción del calor se solubiliza en BFDS, dando una solución de color rosa salmón.

### Interpretación.

A la vista de este estudio, se puede pensar en un quelato amarillo, formado por Pd(II)-BFDS.



### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 400 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y paladio (II) era de  $6 \times 10^{-5}$  M y de  $2 \times 10^{-5}$  M respectivamente.

Los espectros obtenidos frente al reactivo (Fig. 36 a) presentan una banda de absorción a 300 nm; se observa que a medida que aumenta el pH, el máximo de absorción sufre un desplazamiento hipsocrómico, debido a las formas iónicas en que se encuentra el reactivo en función del pH, como se puede ver en la Fig. 1, donde se muestran los espectros del reactivo ( $2 \times 10^{-5}$  M)

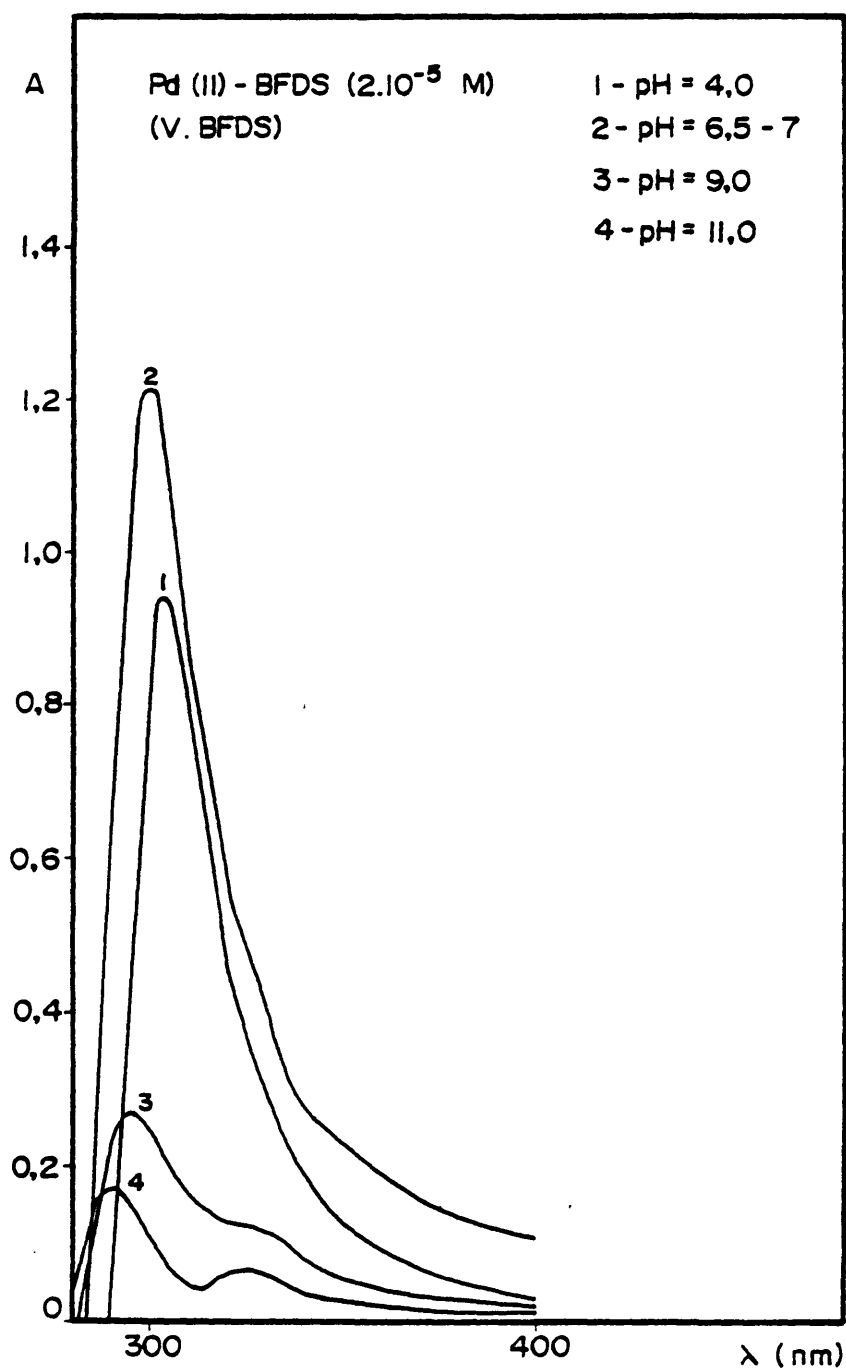


Fig. 36 a



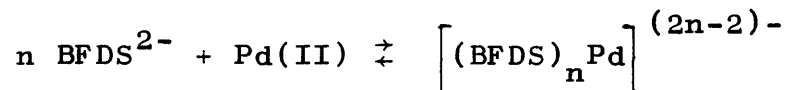
a diferentes pH. Comparando ambas series de espectros (Figs. 36 a y 1) se puede observar que existe un desplazamiento batocrómico de 15 nm.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El estudio de la influencia que ejerce la variación del pH sobre la formación del posible complejo Pd(II)-BFDS se muestra en la Fig. 36 b. En ella se se observa que la banda de absorción a 300 nm sufre un efecto hipercrómico hasta pH 6 cuya máxima absorbancia se obtiene a pH comprendidos entre 6,5 y 7; de pH 7 a 9 su intensidad disminuye bruscamente.

#### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta que a pH 6,5-7 el complejo presenta su máximo valor de absorbancia, se puede decir que la especie iónica del reactivo que reacciona dando lugar a la formación del posible complejo a esos pH es  $\text{BFDS}^{2-}$ , por lo que la reacción que puede asignarse es:



#### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto, se puede admitir la existencia de un complejo Pd(II)-BFDS.

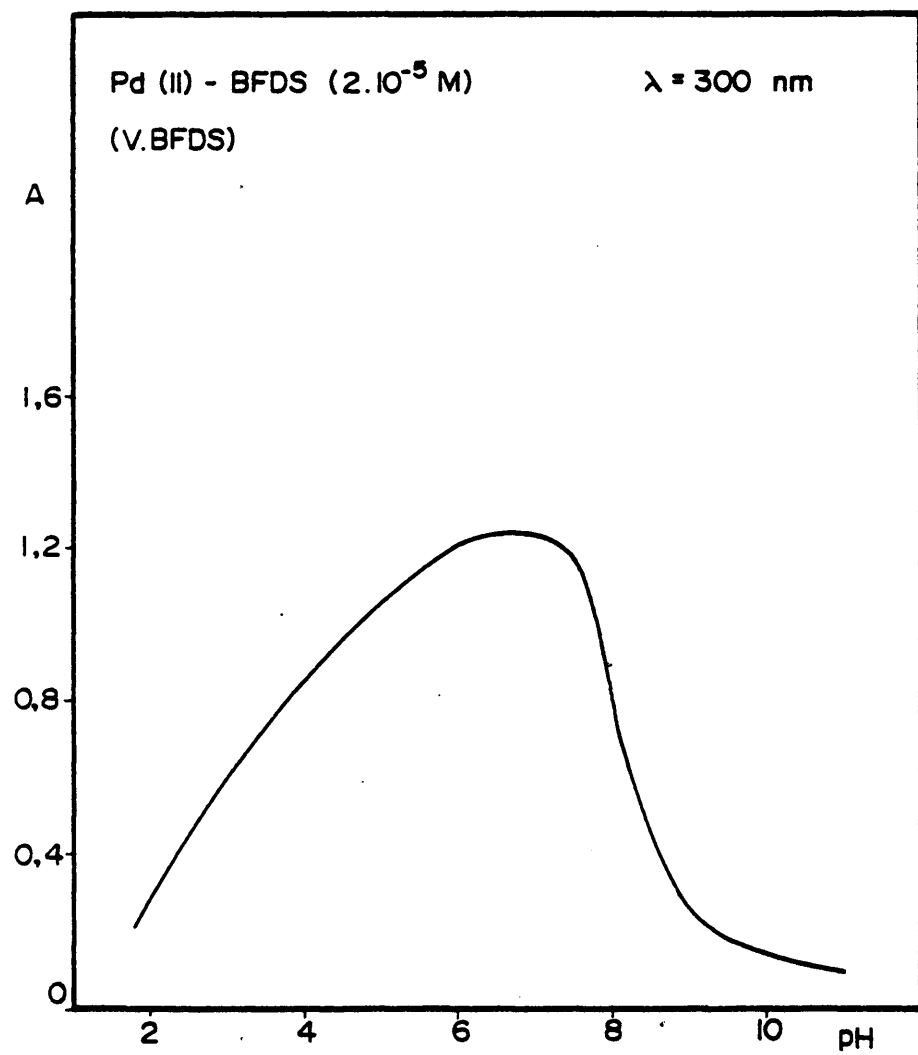


Fig. 36 b

El posible complejo presenta bandas de absorción a 300 nm. El máximo valor de absorbancia se obtiene a pH 6,5-7. A pH > 8, el complejo no se forma o presenta notable inestabilidad.

La especie del reactivo que interviene en la formación del complejo es  $\text{BFDS}^{2-}$ .

#### E) ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO FORMADO.

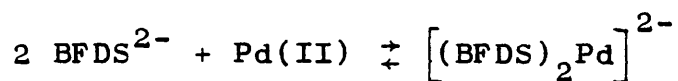
Se han realizado las medidas de absorción a 300 nm para el estudio de la composición del posible complejo a pH 6,5, por el método de la fracción molar.

##### Método de la fracción molar.

Manteniendo constante la concentración de reactivo  $4 \times 10^{-5}$  M en 50 ml y variando la concentración de paladio (II), se ha obtenido la Fig. 37, en la que se observan dos rectas que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ , la primera se corresponde con la formación progresiva de complejo.

##### Interpretación de los resultados.

A la vista de la Fig. 37, se llega a la conclusión de la formación de un bisquelato formado mediante la reacción siguiente:



La pendiente del primer tramo de la curva, correspondiente a la formación creciente del complejo, de color amarillo, toma un valor dado por la absorptividad

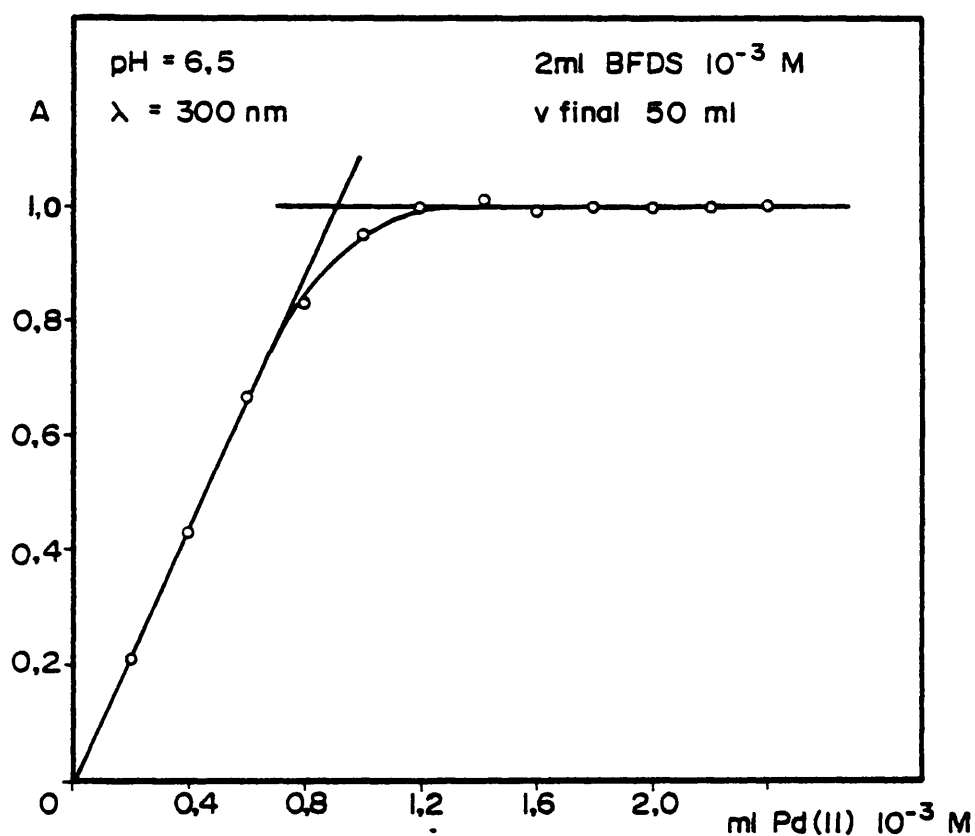


Fig. 37

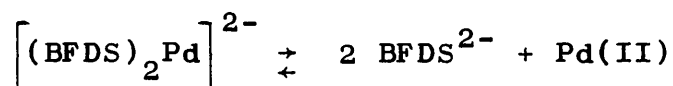
molar,  $\epsilon$ , de  $55000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , cuando se realizan las medidas de absorbancia a 300 nm.

El valor de la constante global aparente de disociación del complejo, se calcula según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas tiene una absorbancia  $A_1 = 1,00$  correspondiente al complejo sin disociar. Disociado tiene una absorbancia  $A_2 = 0,92$ , luego el grado de disociación,  $\alpha$ , tiene un valor:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,08}{1,00} \times 100 = 8 \%$$

La reacción global de equilibrio del complejo a pH 6,5 y estequiometría M/L = 1/2, será:



Si el bisquelato no estuviera disociado su concentración sería  $C_0 = 0,9 \times 10^{-3} \times 1/50 \text{ M}$ ; como está disociado, su concentración será  $C_0(1-\alpha)$ . Así la constante global aparente de disociación tiene un valor a 20 °C (temperatura ambiente) de:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,9 \times 10^{-3} \times 1/50)^2 0,08^3}{1 - 0,08} = 7,2 \times 10^{-13}$$

$$\text{pK} = 12,2$$

F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $4 \times 10^{-5}$  M en 50 ml y variando la concentración de catión, de 0,2 a 1,0 ml de Pd(II)  $10^{-3}$  M; las absorbancias se midieron a 300 nm.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones de Pd(II) comprendidas entre 0,4 y 1,3 ppm a pH 6,5.

G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Formación de un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ . El pH óptimo de formación es 6,5-7.
- El pK de dicho complejo tiene un valor de 12,2 y está disociado un 8 %.
- La absorptividad molar del bisquelato es  $\epsilon = 55000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple entre 0,4 y 1,3 ppm de Pd(II) cuando se adicionan 21,5 ppm de reactivo.

## PLATA (I)

Tiene configuración electrónica  $d^{10}$ , su estereoquímica depende marcadamente de la naturaleza del ligando y, a pesar de que predomina el número de coordinación dos, existen ligandos que pueden dar lugar a la formación de complejos tetracoordinados. La tendencia a adoptar un número de coordinación dos, se debe a que los orbitales  $d$  ocupados y el orbital  $s$  vacío, difieren muy poco en sus energías, lo que permite la hibridación efectiva de los orbitales  $d_{z^2}$  y  $s$ , dando lugar a dos híbridos que a su vez se combinan con el orbital  $p_z$ , originando dos orbitales híbridos adecuados para la formación de un par de enlaces covalentes lineales.

Debido a que la mayoría son de estructura lineal, los ligandos no pueden formar iones simples y, por tanto, tienden a formar iones complejos polinucleares.

A pesar de que las especies más importantes son del tipo  $AgL_2$ , sin embargo el número de coordinación puede variar en función de la naturaleza de los ligandos, como ya se ha dicho, siendo posible obtener varios tipos de compuestos en función de la formación de híbridos  $sp^2$  y  $sp^3$  del ión  $Ag^+$ .

A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH}=4,5-5$ ) da lugar a una coloración amarilla, estable al calor (temperatura de ebullición) y al tiempo (4 horas); a los ácidos ( $\text{pH}=1$ ) y álcalis fuertes ( $\text{pH}=12$ ).

Sensibilidad :  $\text{pD} = 4,4$

Comportamiento de BFDS frente a diferentes compuestos de plata (I).

El hidróxido, óxido y carbonato de plata (I), son solubles en BFDS obteniéndose una coloración amarilla.

El cromato de plata (I) se disuelve en BFDS dando lugar a una disolución amarilla, más intensa que la del posible quelato de plata (I) y BFDS, debido a la presencia del ión cromato en la disolución.

El cianuro de plata (I), es soluble en BFDS dando lugar a una disolución incolora.

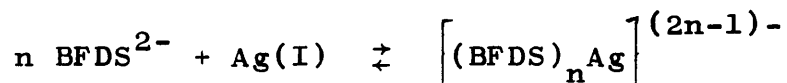
El yoduro, cloruro y sulfuro de plata (I), son insolubles en BFDS, incluso en caliente.



### Interpretación.

Los hechos observados, permiten admitir la existencia de un quelato de plata (I) y BFDS.

La reacción que posiblemente tiene lugar es:



### B) ENMASCARAMIENTO.

La acción enmascarante de BFDS sobre las reacciones de plata (I), se resume en la Tabla XXII.

En ella se puede observar que BFDS enmascara las reacciones de precipitación del hidróxido, carbonato y cromato de plata (I).

Con yoduro o ácido clorhídrico, palidece el color amarillo de la disolución, y por acción del calor precipitan el yoduro o cloruro de plata respectivamente.

Con amoníaco o cianuro se decolora totalmente la disolución.

TABLA XXII

ENMASCARAMIENTO DE PLATA (I)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>3</sub> 2M	Se decolora la disolución	Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	Precipitado negro	↓SAg <sub>2</sub>
CrO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
IK 0,5M	Se decolora la disolución. Por acción del calor precipita amarillo.	↓IAg
ClH 2M	Se decolora la disolución. Por acción del calor precipita blanco, soluble en amoníaco.	↓ClAg
CNK 2M	Se decolora la disolución	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Cl <sub>2</sub> Sn 0,1M	Precipitado negro de plata metálica en medio amoniacal. La reducción se favorece con el calor.	Ag <sup>0</sup>

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para su estudio se han utilizado disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

Los espectros obtenidos frente a blancos, se muestran en la Fig. 38 a en la que se observa que existen variaciones en la forma del espectro, en la posición de los picos de absorción y en la magnitud de la absorbancia, así, en medio ácido  $\text{pH} < 5$ , aparece un máximo a la longitud de onda de 250 nm, a partir de 308 nm el posible complejo se hace hipocrómico respecto al reactivo. A pH superior a 5, desaparece la banda a 250 nm y se origina un nuevo máximo a 325 nm y otro menos sensible que éste a 295 nm.

En la región visible no se observan bandas de absorción, debido a que el posible complejo es de color amarillo pálido a estas concentraciones.

### D) INFLUENCIA DEL pH.

Se ha estudiado la influencia que ejerce la variación de pH sobre el posible complejo  $\text{Ag(I)}\text{-BFDS}$  a las longitudes de onda de 250 y 325 nm (Fig. 38 b).

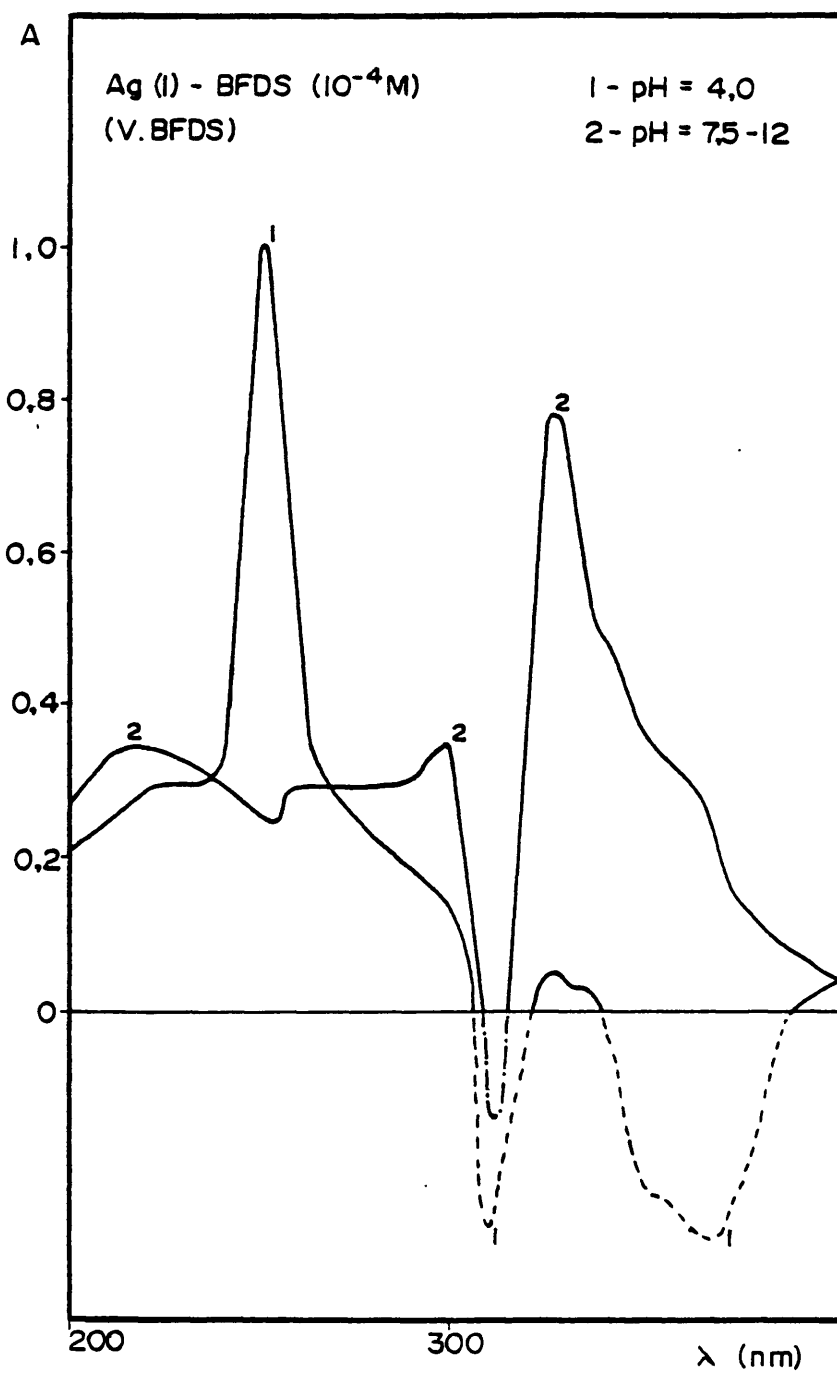


Fig. 38 a

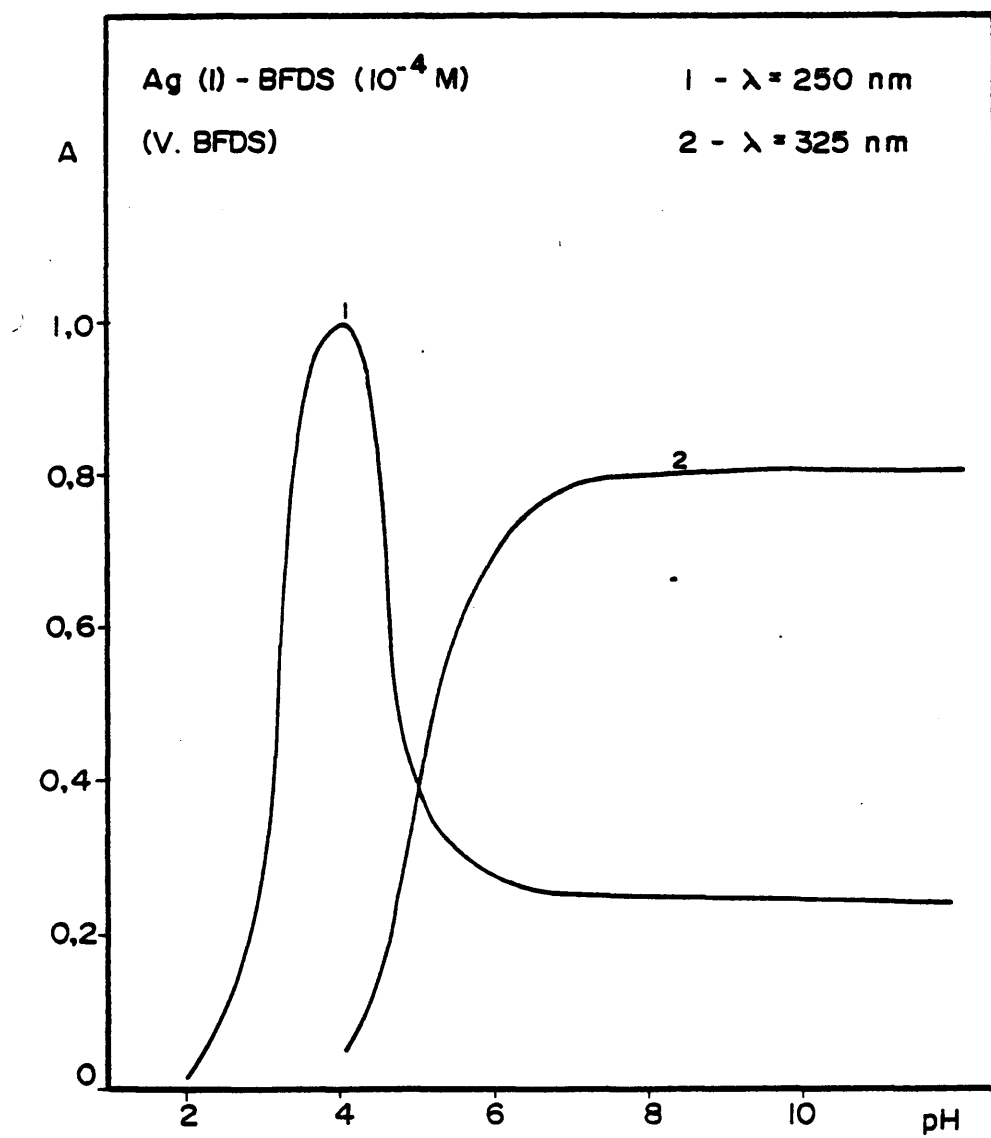
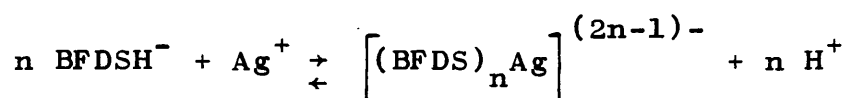


Fig. 38 b

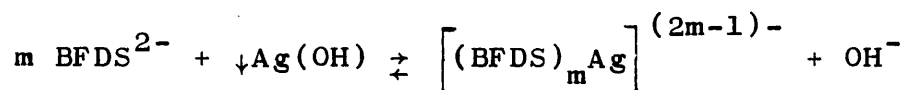
Se observa que la banda de máximo a 250 nm, a partir de pH 2, sufre un efecto hipercrómico y su máxima intensidad se obtiene a pH 4. A partir de este pH disminuye en intensidad a la par que la banda a 325 nm sufre un efecto hipercrómico cuya máxima absorbancia se obtiene a pH 7,5; a pH > 7,5 el valor de la absorbancia se mantiene constante.

### Interpretación de los resultados.

Teniendo en cuenta los valores de pK del reactivo, se puede decir que la especie iónica del ligando que reacciona dando lugar a la formación del complejo a pH < 5 es BFDSH<sup>-</sup>, como a estos valores de pH, el ión Ag(I) existe en solución como Ag<sup>+</sup>, el posible mecanismo de reacción debe ser:



La especie que interviene en la formación del complejo en medio alcalino es BFDS<sup>2-</sup>, en este medio la Ag(I) existe como Ag(OH) precipitado, que evoluciona a Ag<sub>2</sub>O; por lo que el mecanismo de reacción que puede admitirse para la formación del complejo:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se puede admitir la existencia de uno o más complejos de Ag(I)-BFDS, cuya composición dependerá del pH.

- A  $\text{pH} < 5$  la especie del reactivo que entra a formar parte es  $\text{BFDSH}^-$ ; el pH óptimo de formación es 4,0.
- A  $\text{pH} > 5$  la especie del ligando que interviene es  $\text{BFDS}^{2-}$ .

### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Para el estudio de la composición de los posibles complejos, se han realizado las medidas espectrofotométricas a 250 nm y pH 4,0 y 325 nm y pH 10,0. El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar. No se ha podido aplicar el método de las variaciones continuas, debido a que en la región ultravioleta, presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y ha sido necesario, como ya se ha dicho, efectuar las medidas frente al reactivo.

#### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración del ligando,  $2 \times 10^{-4}$  M

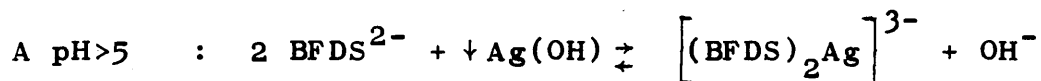
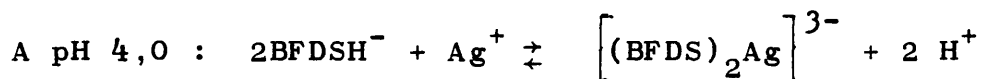
en 50 ml y variando la concentración de plata (I), los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 39 a y b.

A pH 4,0 y  $\lambda = 250$  nm se obtienen dos tramos rectos que se cortan en la relación molar M/L = 1/2 e igualmente se llega a idénticos resultados a pH 10,0 y  $\lambda = 325$  nm.

#### Interpretación de los resultados.

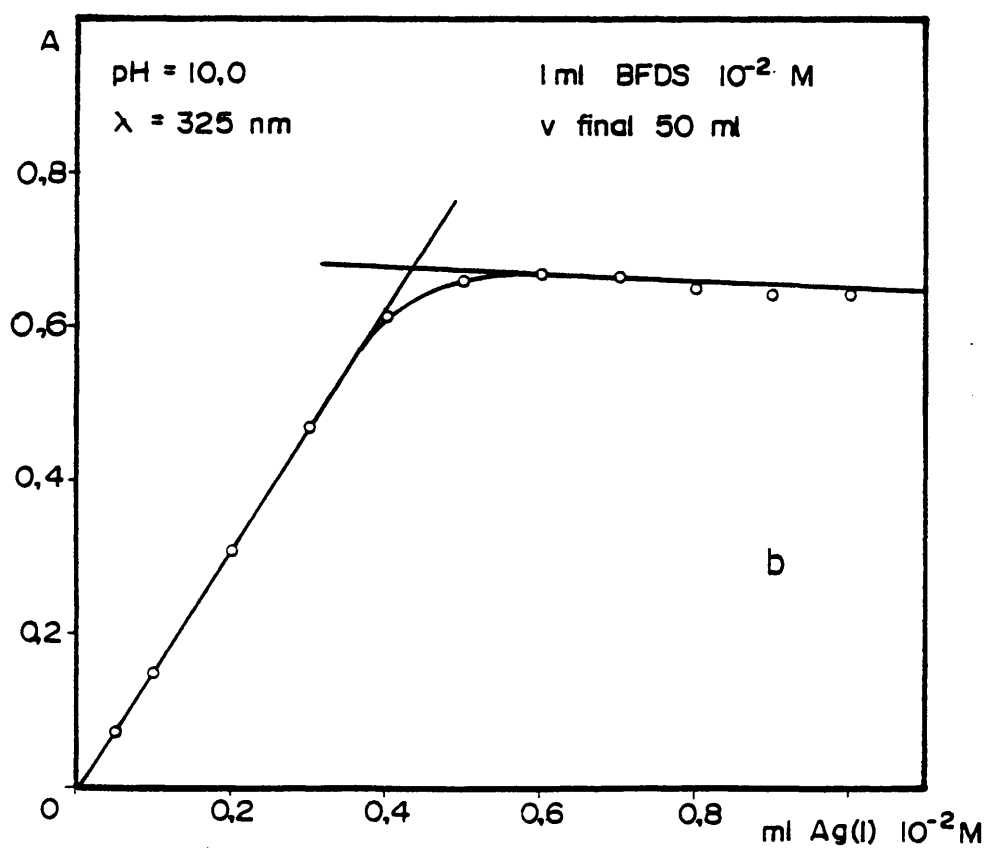
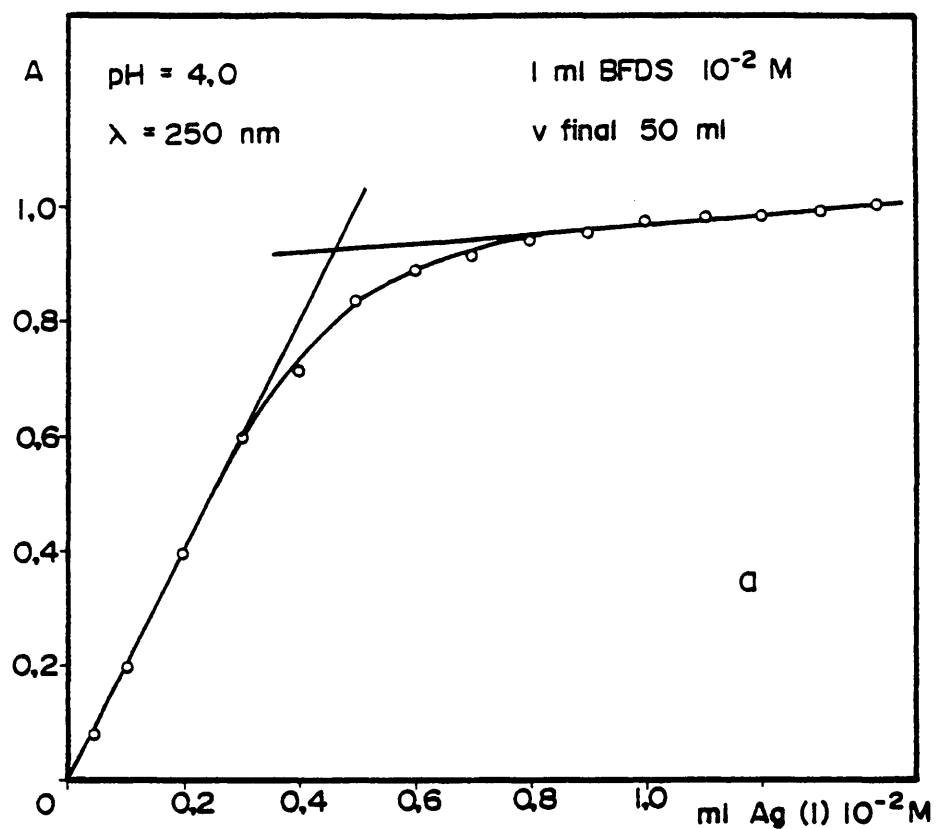
Los resultados obtenidos dan prueba inequívoca de la formación de un bisquelato a pH 4,0 con máximos de absorción a 250 nm y en medio alcalino con máximos de absorción a 325 nm, menos sensible que el correspondiente a 250 nm.

Las reacciones que posiblemente tienen lugar son:



A pH 4,0 y  $\lambda = 250$  nm, el primer tramo recto tiene una pendiente que corresponde a una absorptividad molar  $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , el valor de la constante global aparente de disociación del complejo formado, según el método del grado de disociación, se ha calculado del siguiente modo:



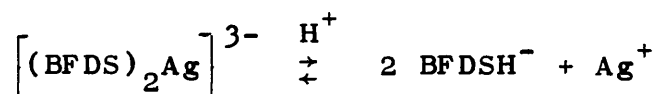


**Fig. 39**

El punto de corte de las dos rectas, tiene una absorbancia  $A_1 = 0,93$  que sería la que correspondería al complejo si éste no estuviera disociado. Al estar disociado, su absorbancia es  $A_2 = 0,82$ , la diferencia entre los dos valores corresponde a la fracción disociada o grado de disociación

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,11}{0,93} \times 100 = 11,8 \%$$

La reacción global de disociación del bisquelato en solución a pH 4,0 será:



Si el bisquelato no estuviera disociado tendría una concentración  $C_0$ , ahora bien como está disociado  $\alpha \%$ , la constante global aparente de disociación, vendrá dada por la expresión:

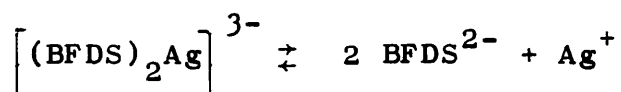
$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4(0,47 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,118^3}{1 - 0,118} = 6,6 \times 10^{-11}$$

$$\text{pK} = 10,2$$

A pH 10,0 y  $\lambda = 325 \text{ nm}$  la pendiente del primer tramo recto que corresponde a la formación del bisquelato, toma un valor dado por la absortividad molar  $\epsilon' = 7833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el grado de disociación:

$$\alpha' = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_1} \times 100 = \frac{0,68 - 0,64}{0,68} \times 100 = 5,9 \%$$

Su constante global aparente de disociación viene dada de acuerdo con el equilibrio:



$$K' = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1 - \alpha} = \frac{4 (0,43 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,059^3}{1 - 0,059} =$$

$$= 6,1 \times 10^{-12}$$

$$\text{pK}' = 11,2$$

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se ha observado que se cumple la ley para concentraciones de plata (I) comprendidas entre 1,1 y 6,5 ppm a pH 4 y de 1,1 a 8,6 ppm a pH 10.

Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,05 a 0,5 ml de plata (I)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 250 nm y 325 nm para valores de pH 4 y 10 respectivamente.

g) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 4, se forma un único complejo de estequiometría 1/2, M/L, cuya absortividad molar es  $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a pH 4 y temperatura ambiente del orden de 20 °C, un 11,8 %, su constante global aparente de disociación tiene un valor en esas condiciones de  $\text{pK} = 10,2$ .
- A pH 10 la absortividad molar del complejo formado es  $\epsilon' = 7833 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Su grado de disociación a 20 °C es de 5,9 % y su constante global aparente de disociación tiene un valor de  $\text{pK}' = 11,2$ .
- La ley de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentraciones de 1,1 a 6,5 ppm a pH 4 y de 1,1 a 8,6 ppm a pH 10, cuando se adiciona 107 ppm de reactivo.

## WOLFRAMIO (VI)

*Su configuración electrónica corresponde a  $5d^0$ . La mayoría de sus complejos son aniónicos, forma oxoaniones tetraédricos e hidroxocompuestos orgánicos cuya estructura se desconoce.*

*La reducción de compuestos de W(VI) puede conducir a la formación de oxoespecies de W(V) con enlaces  $W = O$  y/o  $W-O-W$ .*

### A) REACCION.

Cuando reacciona con BFDS, da lugar a una coloración amarilla pálida, que por acción del calor (temperatura de ebullición) se intensifica el color; esta disolución es estable al tiempo (4 horas) y al parecer en el intervalo de pH de 1 a 12.

Sensibilidad:  $pD = 3,3$

Comportamiento de BFDS frente a compuestos de wolframio (VI).

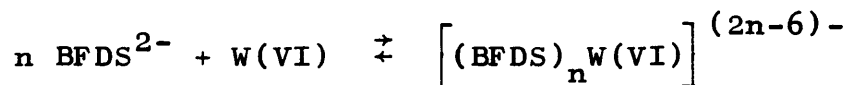
El ácido wolfrámico hidratado, es insoluble en BFDS a temperatura ambiente, sometido a la acción del calor se solubiliza. El ácido wolfrámico anhidro (obtenido por precipitación en caliente), es insoluble en BFDS, incluso a ebullición.

El precipitado azul oscuro de  $W_2O_5$  es insoluble en BFDS, incluso en caliente.

### Interpretación.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede admitir la existencia de un complejo  $W(VI)$ -BFDS.

La reacción que posiblemente tenga lugar será:



### B) ENMASCARAMIENTO.

Los estudios realizados, se exponen con sus resultados en la Tabla XXIII. En ella se puede observar que BFDS enmascara las reacciones de precipitación de wolframio (VI) con ácidos minerales fuertes.

Inhibe también la precipitación del anhídrido de wolframio (V), al reducir con cloruro estannoso el wolframio (VI), apareciendo en su lugar una solución azul oscura, la sensibilidad de la reacción viene dada por un  $pD = 3,6$ .

La reacción que posiblemente tiene lugar es:



TABLA XXIII

ENMASCARAMIENTO DEL WOLFRAMIO (VI)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
NH <sub>4</sub> OH 2M	No se observa reacción	-
ClH 2M	No se observa reacción	-
Cl <sub>2</sub> Sn 5 %	Coloración azul oscura	(*) W(V)-BFDS
SH <sub>2</sub>	Precipitado pardo	↓S <sub>3</sub> W

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

(\*) El producto de reacción expuesto no ha sido estudiado cuantitativamente por lo que la expresión corresponde a una supuesta composición cualitativa.

o bien, al igual que el Mo(VI), se podría achacar a la formación de un complejo ternario del azul de wolframio con BFDS (Fig. 40).

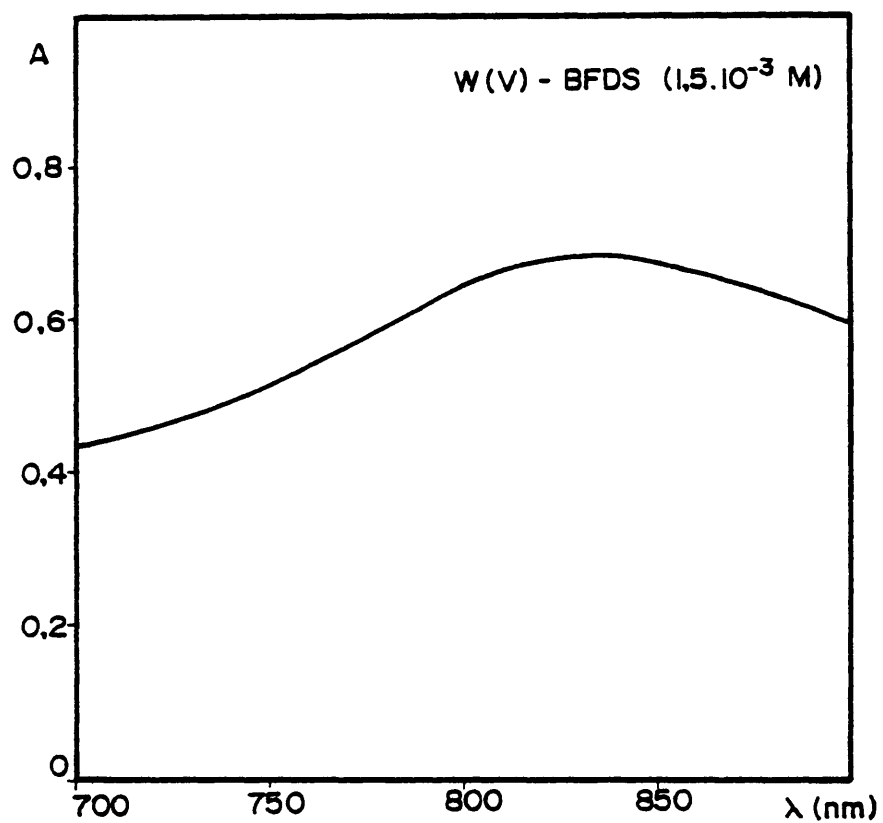


Fig. 40



### C) ESPECTROS DE ABSORCION.

Con el fin de establecer los espectros de absorción correspondientes al posible complejo W(VI)-BFDS en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 400 nm se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo e ión, eran de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M respectivamente.

De los espectros obtenidos frente al reactivo (Fig. 41 a en la que se muestran los más representativos), parece deducirse que existen diferencias en cuanto a la forma del espectro y a la posición de los picos de las bandas de absorción.

Como se puede observar a pH 3,0 aparecen dos máximos de absorción muy definidos a las longitudes de onda de 250 y 327 nm, siendo más intenso el correspondiente a 250 nm. De 340 a 400 nm, el posible complejo absorbe menos que el reactivo.

A pH 5,5 la banda de máximo a 250 nm desaparece y la correspondiente a 327 nm se intensifica a la par que aparece otra menos intensa a 305 nm.

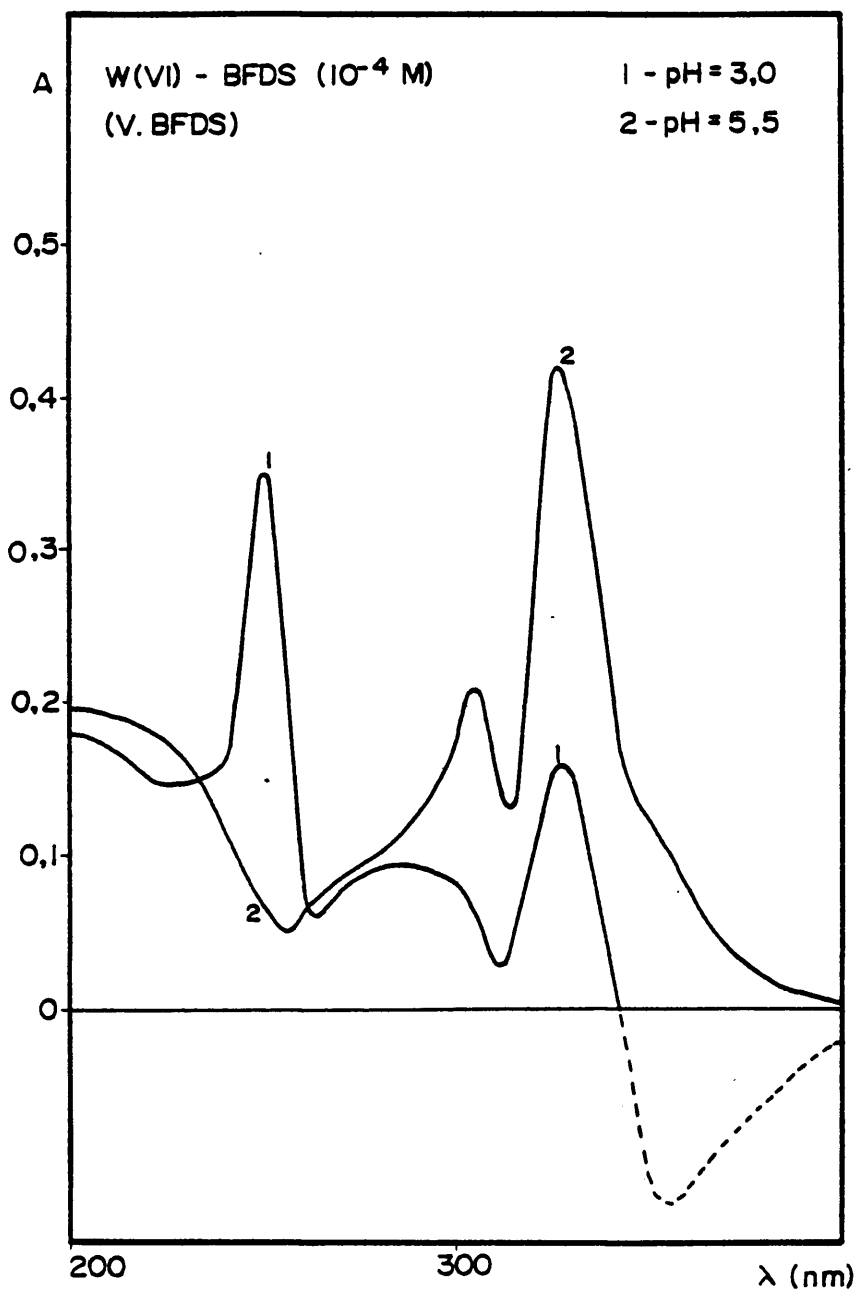


Fig. 41 a

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El estudio de la influencia que ejerce la variación del pH sobre las absorbancias producidas a las longitudes de onda de 250 y 327 nm del posible complejo W(VI)-BFDS, se muestra en la Fig. 41 b, en la que se observa que a medida que aumenta el pH ( $0 < \text{pH} < 3$ ) la banda de 250 nm, aumenta de intensidad, a partir de pH 3 sufre un efecto hipocrómico y se anula a pH 7.

A 327 nm se observa un ligero incremento de absorbancia hasta pH 4, a partir del cual, el aumento es más rápido, y la máxima absorbancia se obtiene a pH 5,5. De pH 5,5 a 7 disminuye bruscamente y se hace nula a pH 7.

Al parecer a pH superiores a 5 ( $\lambda = 250$  nm) o de  $\text{pH} > 7$  ( $\lambda = 327$  nm) los posibles complejos no se forman o presentan notable inestabilidad.

#### Interpretación de los resultados.

De acuerdo con los valores de los pK del reactivo, éste se encuentra en solución a pH 3,0 bajo la especie iónica  $\text{BFDSH}^-$ , por lo que la reacción que posiblemente tiene lugar entre las dos especies es:



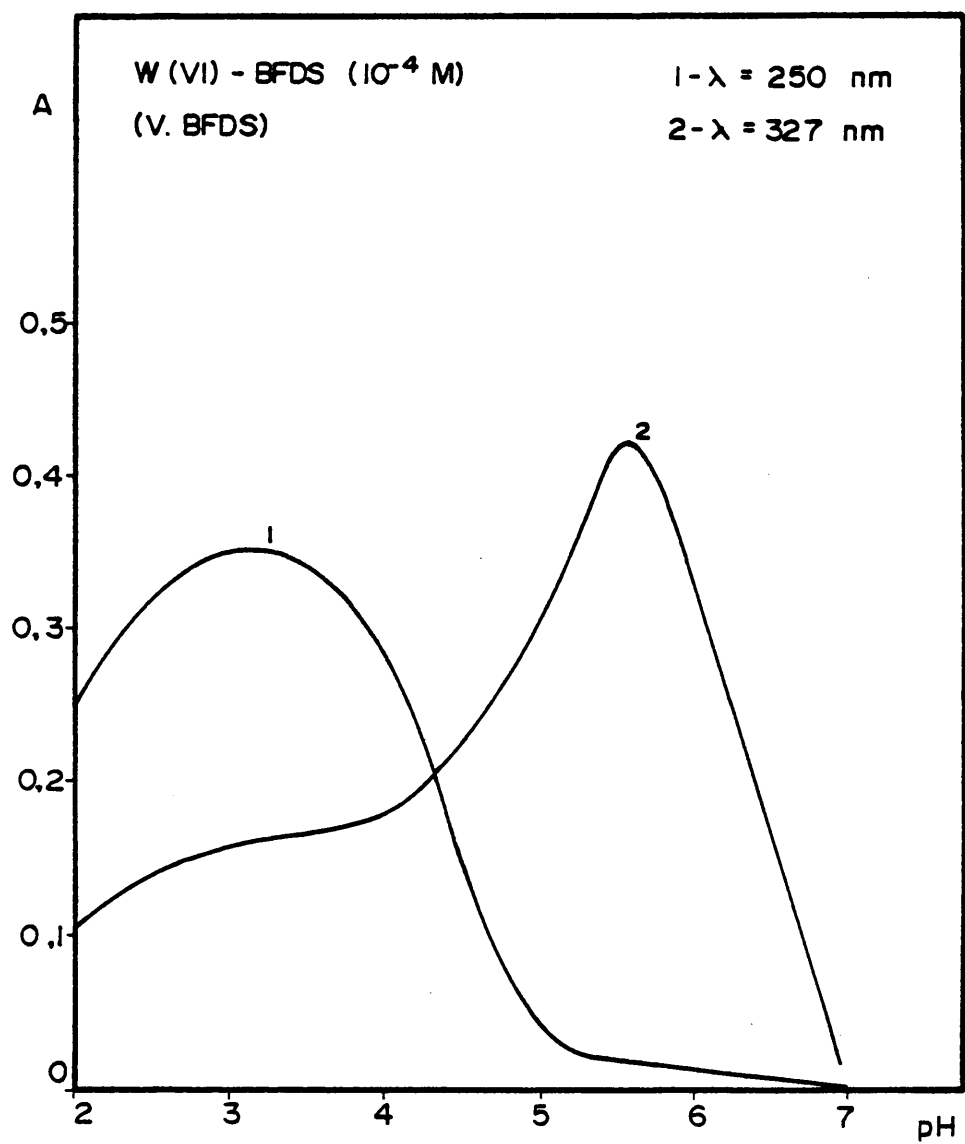
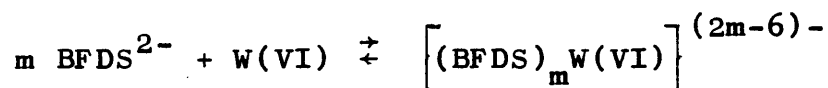


Fig. 41 b

A pH 5,5 la especie del reactivo que interviene en la formación del complejo es  $\text{BFDS}^{2-}$ , por lo que el posible mecanismo de reacción que puede admitirse para la formación del complejo es:



### Conclusiones.

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A  $\text{pH} \leq 4$ , se forma un complejo con máximos de absorción a 250 nm, la especie de reactivo que interviene en la formación del complejo es  $\text{BFDSH}^-$ ; el pH óptimo de formación es 3,0.
- A  $\text{pH} > 5$ , la especie predominante del reactivo es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el pH óptimo de formación es 5,5; el posible complejo a este pH presenta máximos de absorción a 327 nm.

### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 250 y 327 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 3,0 y 5,5 respectivamente. El método que se ha llevado a cabo para su determi-

nación es el de la fracción molar. No ha sido posible aplicar el método de las variaciones continuas debido a que en la región U.V. presentan bandas de absorción muy intensas reactivo y complejo y ha sido necesario, como ya se ha dicho, efectuar las medidas frente al reactivo.

#### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo,  $4 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de wolframio (VI). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 42 a y b.

En la gráfica correspondiente a pH 3,0 y  $\lambda = 250$  nm, se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/1$ . El primer tramo recto se corresponde con la formación progresiva de complejo.

Se obtienen idénticos resultados a pH 10,0 y  $\lambda = 327$  nm.

#### Interpretación de los resultados.

A la vista de las Figs. 42 a y b, se llega a la conclusión de la formación de un único complejo a pH 3,0

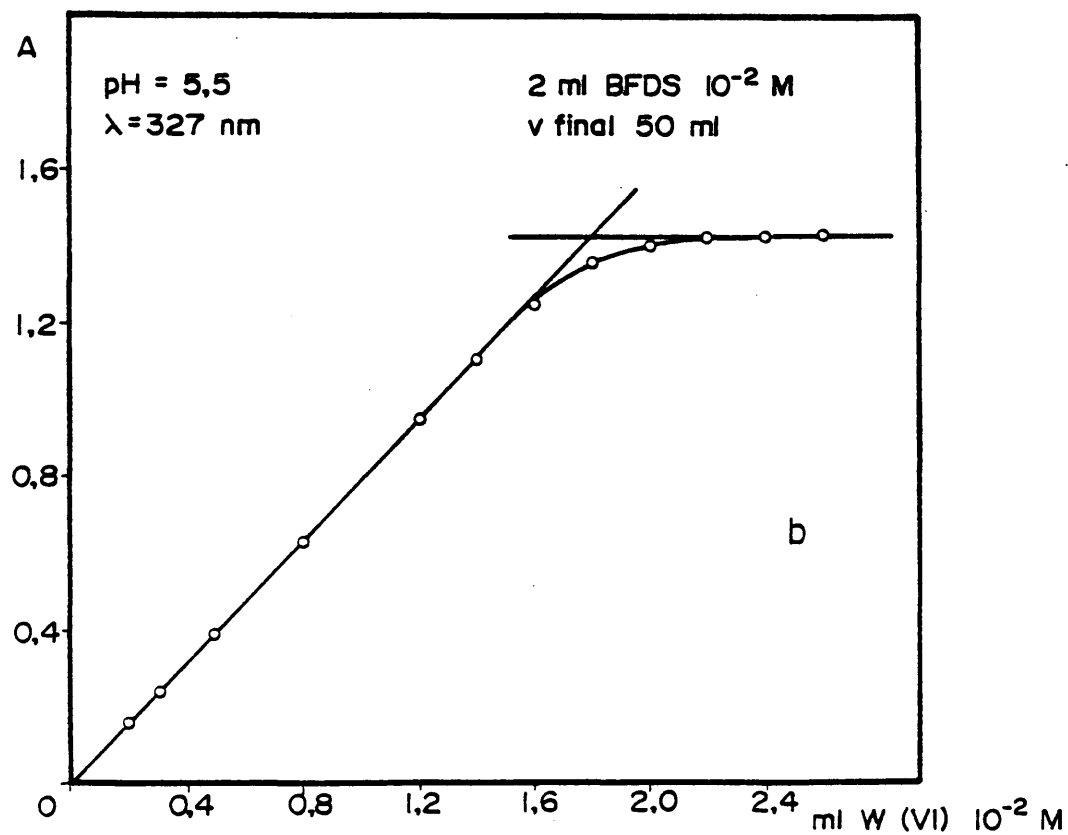
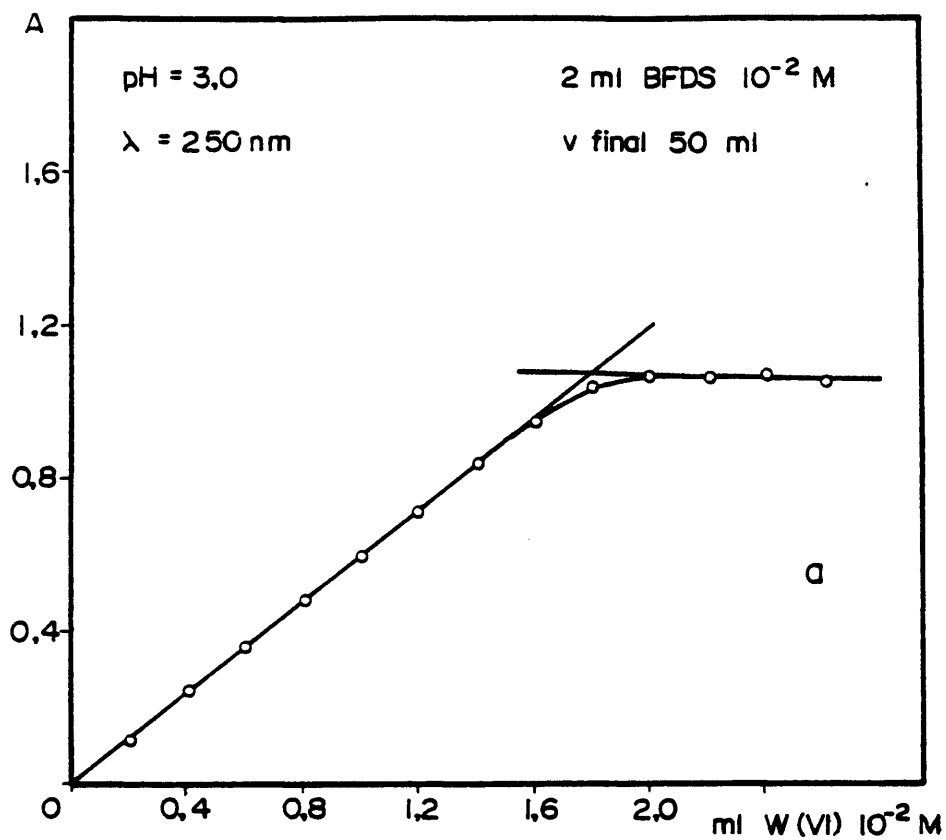
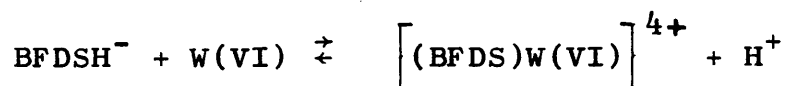


Fig. 42

y  $\lambda = 250$  nm de composición M/L = 1/1, formado mediante la reacción:

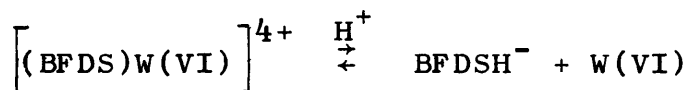


La pendiente del primer tramo de la curva, que corresponde a la formación creciente del complejo, toma un valor dado por la absorptividad molar,  $\epsilon$ , de  $3000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; el valor de la constante aparente de disociación del posible complejo se ha calculado según el método del grado de disociación.

El punto de corte de las dos rectas tiene un valor de absorbancia  $A_1 = 1,07$  que sería la que correspondería al complejo si éste no estuviera disociado. Al estar disociado, su absorbancia es  $A_2 = 1,03$ , la diferencia entre los dos valores corresponde a la fracción disociada o grado de disociación.

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,04}{1,07} \times 100 = 3,7 \%$$

La reacción en equilibrio del complejo será:



La concentración del monoquelado en el equilibrio es  $C_0 = 1,8 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ , como por cada 100 moles, se disocia  $\alpha$ , la concentración será  $C_0(1-\alpha)$ . Así la constante aparente de disociación tiene un valor a 20 °C



(temperatura ambiente):

$$K = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1,8 \times 10^{-2} \times 1/50 \times 0,037^2}{1 - 0,037} =$$
$$= 5,1 \times 10^{-7}$$

$$pK = 6,3$$

A pH 5,5 y  $\lambda = 327$  nm, la pendiente del primer tramo recto, que corresponde a la formación progresiva del monoquelato, toma un valor dado por la absortividad molar,  $\epsilon' = 3958 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . De forma análoga a la anterior se ha calculado la constante aparente de disociación, obteniéndose un valor de  $pK' = 6,2$  ( $\alpha' = 4,3 \%$ ).

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para realizar este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $4 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,1 a 2,0 ml de wolframio (VI)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 250 y 327 nm a pH 3,0 y 5,5 respectivamente.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones de wolframio (VI) comprendidos entre 7,3 y 58,8 ppm en los dos casos.

### G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 3,0 se forma un único complejo de estequiometría  $M/L = 1/1$ , cuya absortividad molar es  $\epsilon = 3000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a pH = 3,0 y temperatura ambiente del orden de 20 °C un 3,7 %; su constante aparente de disociación tiene un valor en esas condiciones de  $pK = 6,3$ .
- A pH 5,5 la absortividad molar del monoquelato es  $\epsilon' = 3958 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Su grado de disolución a 20 °C es del 4,3 % y su constante aparente de disociación tiene un valor de  $pK' = 6,2$ .
- La ley de Lambert-Beer, se cumple para concentraciones de wolframio (VI) comprendidas entre 7,3 y 58,8 ppm cuando se añaden 214,6 ppm de BFDS.

### PLATINO (IV)

Tiene configuración electrónica  $d^6$ . Forma numerosos complejos que se caracterizan por ser cinética y termodinámicamente muy estables, con estereoquímica octaédrica. Por la gran tendencia a adoptar número de coordinación seis, hace que sus complejos presenten estructuras realmente singulares, en las que los ligandos forman enlaces poco comunes a fin de establecer la hexacoordinación.

#### A) REACCION.

Al adicionar BFDS a la disolución amarilla de ácido cloroplatínico, se intensifica el color amarillo, que dejada en reposo (15 minutos) o bien por acción del calor (temperatura de ebullición) adquiere tonalidad anaranjada. Esta disolución es estable al tiempo (4 horas) en el intervalo de pH desde 1 hasta 13.

Sensibilidad :  $pD = 3,7$

#### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla XXIV, se exponen los resultados obtenidos, en la que se observa que BFDS no enmascara las

TABLA XXIV

ENMASCARAMIENTO DE PLATINO (IV)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	No se observa reacción	-
ClH 2M	No se observa reacción	-
SH <sub>2</sub>	En medio ácido clorhídrico 6M, precipita pardo oscuro	↓S <sub>2</sub> Pt
ClK 0,5M	Da precipitado amarillo	↓PtCl <sub>6</sub> K <sub>2</sub>
ClNH <sub>4</sub> 0,5M	No se observa reacción	-
IK 0,5M	Coloración pardo-rojiza	PtI <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
INa (s)	Con dificultad se forma un precipitado cristalino rojo oscuro en medio amoniacal.	↓(PtX <sub>6</sub> )M <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O X:Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> ; M:Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
NH <sub>2</sub> OH.ClH 1%	No se observa reacción	-
Cl <sub>2</sub> Sn 5 %	Disolución roja oscura, con precipitado pardo rojizo	PtCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> y Pt <sup>0</sup>

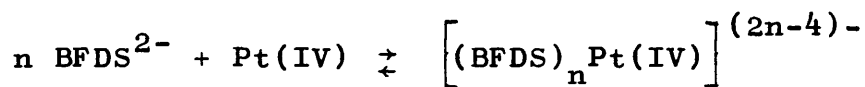
NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación, al no haberse observado cambio alguno en la disolución.

reacciones generales de platino (IV), excepto las que tienen lugar con cloruro amónico e hidroxilamina. Así mismo, la presencia de BFDS interfiere la reacción de platino (IV) con ioduro sódico en medio amoniacal, pero no llega a producir enmascaramiento.

*Se ha observado que de los compuestos de platino (IV) obtenidos con los reactivos ensayados, el cloroplatinato amónico, es el único precipitado soluble en BFDS a ebullición, dando lugar a una disolución amarilla anaranjada.*

#### Interpretación.

De los hechos observados, puede admitirse la existencia de un complejo Pt(IV)-BFDS. La posible reacción será:



#### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M en 50 ml, respectivamente.

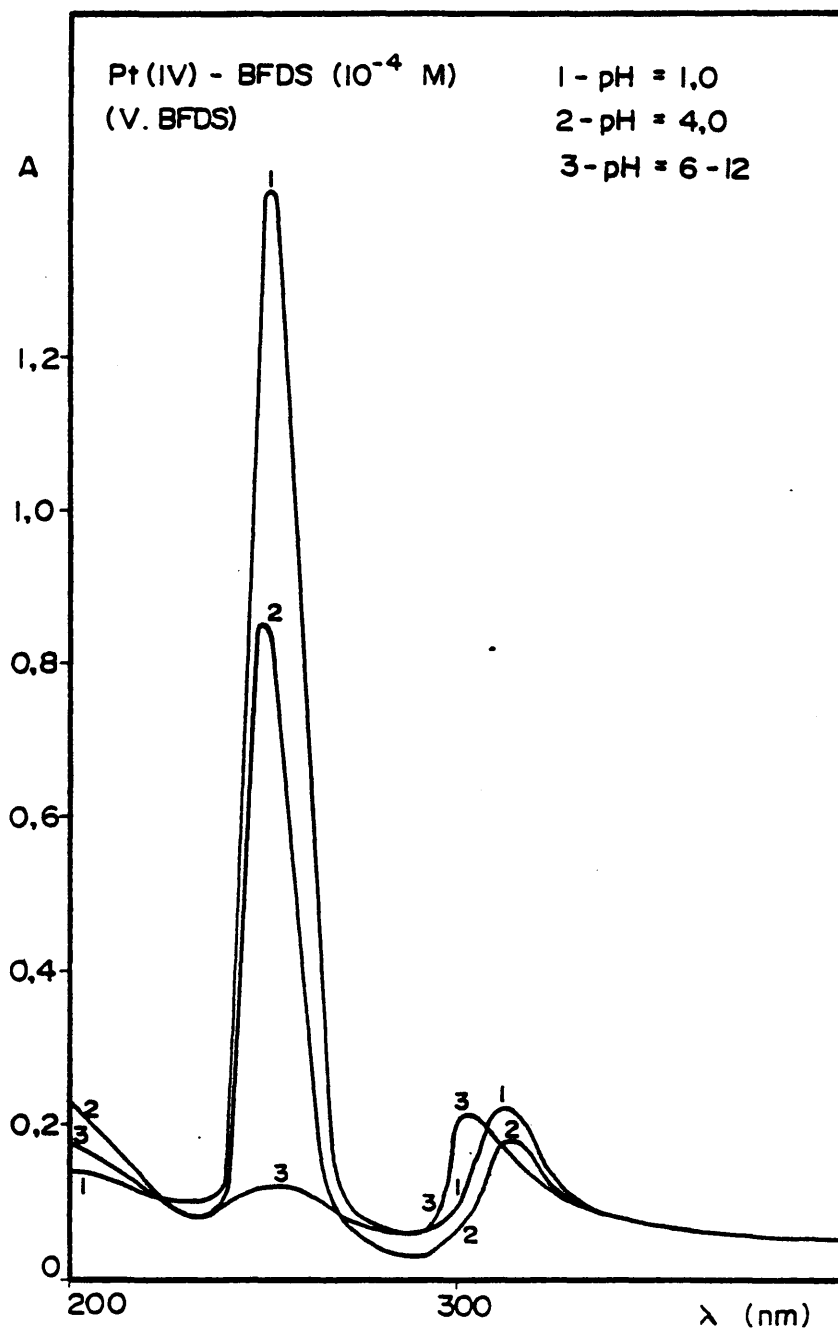


Fig. 43 a

Los espectros obtenidos frente al reactivo, se muestran en la Fig. 43 a; en la que se observan variaciones en la forma del espectro, así como en la magnitud de los picos de absorción.

En medio ácido aparecen dos máximos, uno muy intenso a 252 nm y otro más débil a 310 nm. A  $\text{pH} \geq 6$ , la banda de máximo a 252 nm desaparece a la par que la otra sufre un desplazamiento hipsocrómico cuya máxima absorbancia se obtiene a 300 nm, posiblemente debido a las distintas especies iónicas que presenta el reactivo en función del pH (Fig. 1).

A pesar de que los máximos de absorción obtenidos a 252 nm son muy intensos las medidas son poco precisas como consecuencia de las bandas de absorción tan intensas que presentan reactivo, catión y complejo en la región U.V.

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

El efecto que la variación del pH ejerce sobre la formación de complejos de  $\text{Pt(IV)-BFDS}$  a 252 y 300 nm, se muestran en la Fig. 43 b.

A medida que disminuye la acidez ( $0 < \text{pH} < 6$ ) la banda de máximo a 252 nm sufre un efecto hipocrómico. En la representación obtenida a 300 nm, la absor-

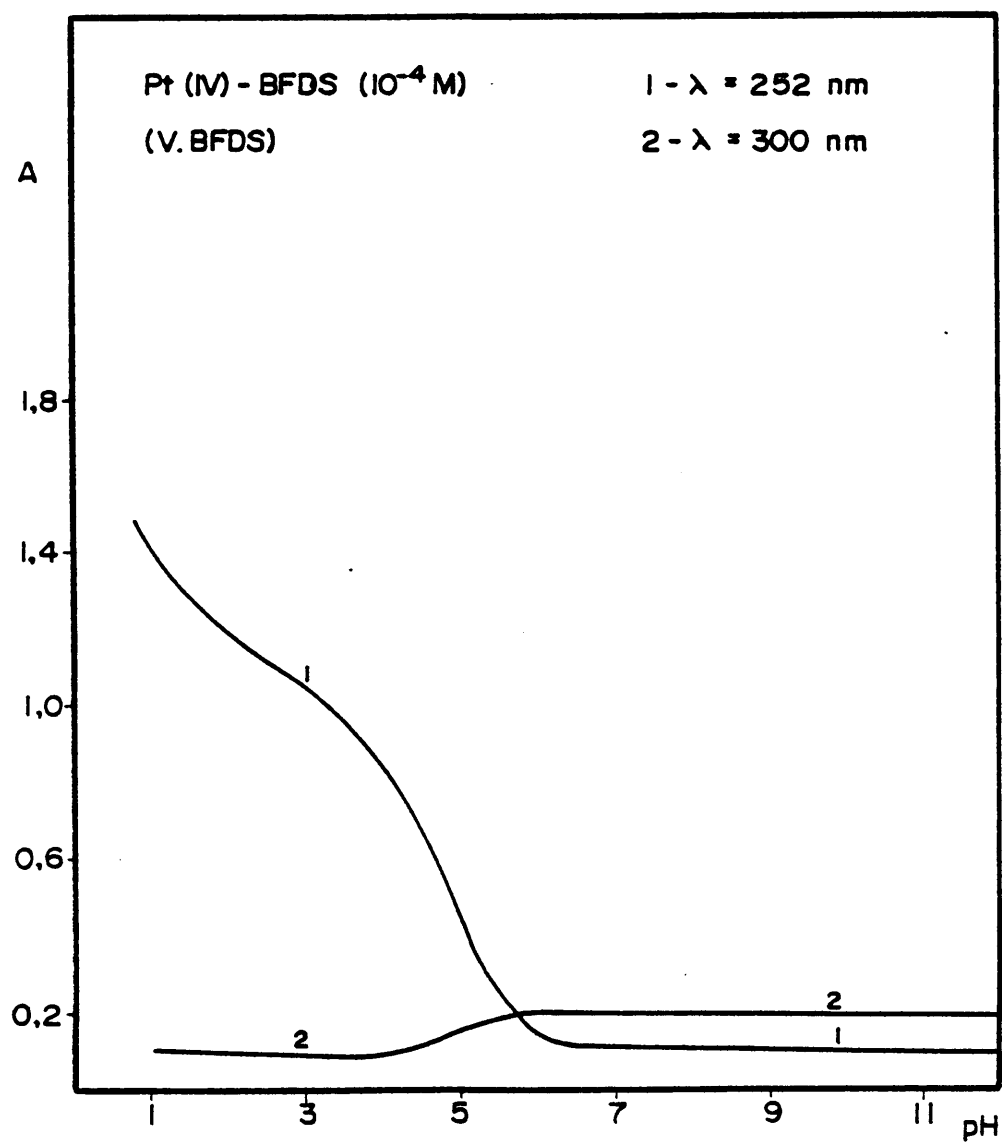


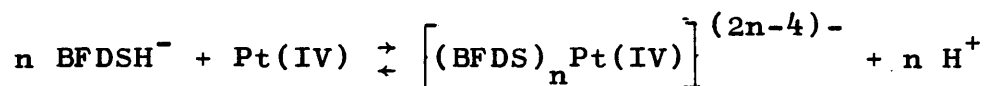
Fig. 43 b



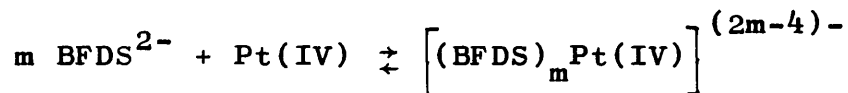
bancia prácticamente no varía con el pH, si bien a pH<5 es ligeramente más baja.

### Interpretación de los resultados.

En medio ácido, pH<5, la especie del ligando que predomina en solución BFDSH<sup>-</sup> por lo que la reacción que posiblemente tenga lugar será:



A pH>5, la especie predominante de reactivo es BFDS<sup>2-</sup> por lo que la reacción podría escribirse:



### Conclusiones.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Formación de un complejo a pH<5, con el máximo valor de absorbancia a 252 nm; la especie de reactivo que interviene en la formación del mismo es BFDSH<sup>-</sup>.
- A pH>5, la especie predominante del reactivo es BFDS<sup>2-</sup>; el posible complejo formado, presenta máximos de absorción a 300 nm.

#### E) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 252 nm para estudiar la composición del posible complejo formado a pH 4,0. El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar.

##### Método de la fracción molar.

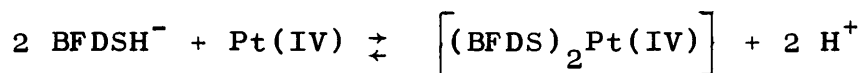
Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo  $3 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y variando la concentración de Pt(IV).

Los resultados obtenidos, se muestran en la Fig.

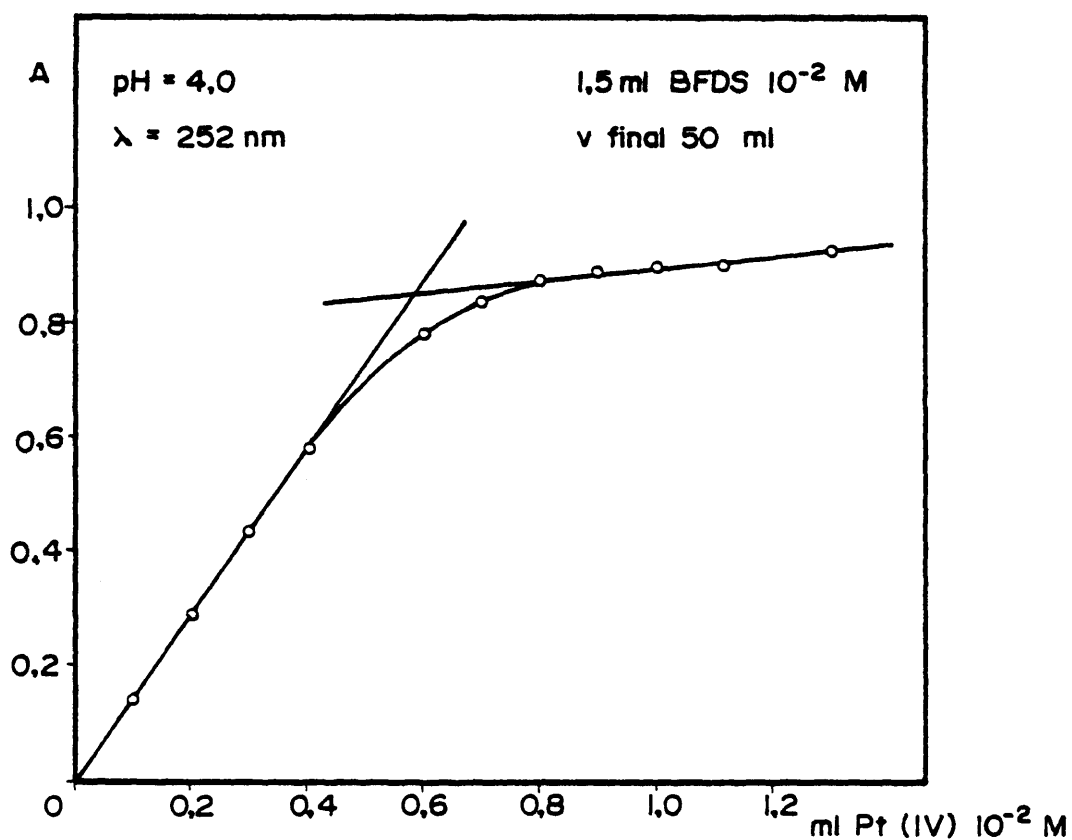
44, en la que se observan dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ .

##### Interpretación de los resultados.

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que a pH 4,0 se forma un complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ , formado mediante la reacción:



La pendiente del primer tramo de la curva, correspondiente a la formación del complejo, toma un valor



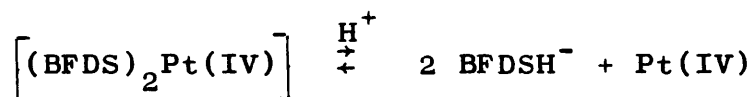
**Fig. 44**

dado por la absortividad molar,  $\epsilon = 7375 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , la segunda recta de menor pendiente ( $\epsilon = 472 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) corresponde al exceso de Pt(IV).

La absorbancia en el punto de corte de las dos rectas, tiene un valor  $A_1 = 0,85$  perteneciente al complejo sin disociar; disociado le corresponde una absorbancia  $A_2 = 0,76$ , luego el grado de disociación  $\alpha$ , tendrá un valor a 20 °C (temperatura ambiente).

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,09}{0,85} \times 100 = 10,6 \%$$

La reacción global de disociación del bisquelato en solución a este pH será:



La concentración del complejo antes de la disociación será  $C_0 = 0,57 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ , disociado será:  $C_0(1-\alpha)$ . Luego la constante global aparente de disociación tendrá un valor:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,57 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,106^3}{1 - 0,106} =$$

$$= 6,7 \times 10^{-11}$$

$$\text{pK} = 10,2$$

#### F) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Se ha observado que existe un buen cumplimiento de esta ley para concentraciones de Pt(IV) comprendidas entre 3,9 y 15,6 ppm, para una concentración

de reactivo de 161 ppm.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $3 \times 10^{-4}$  M en 50 ml y de 0,1 a 1,0 ml de Pt(IV)  $10^{-2}$  M; se midieron las absorbancias a 252 nm y pH 4,0.

#### G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH < 5 se forma un complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ ; la absorptividad molar del bisquelato a pH 4,0 es  $\epsilon = 7375 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .
- Este complejo está disociado a pH 4,0 y temperatura ambiente de 20 °C un 10,6 %; su constante global aparente de disociación tiene un valor en esas condiciones, dado por su  $pK = 10,2$ .
- La ley de Beer se cumple en el bisquelato de 3,9 a 15,6 ppm, cuando se añaden 161 ppm en reactivo.

### ORO (III)

La mayoría de los compuestos áuricos son de coordinación y se caracterizan por ser oxidantes.

El oro (III) tiene configuración electrónica  $d^8$ , su número de coordinación más frecuente es cuatro si bien se conocen también compuestos penta y hexacoordinados. Los compuestos tetracoordinados poseen hibridación  $dsp^2$  y su estructura es plana.

#### A) REACCION.

En medio ácido ( $pH=2,5$ ) reacciona con BFDS dando lugar a una disolución de color amarillo canario de distinta tonalidad a la que presenta el catión en disolución.

La disolución de  $Au(III)$ -BFDS, es estable al tiempo (4 horas) en el intervalo de  $pH$  desde 1 hasta 12. Sometida a ebullición se intensifica su color amarillo.

Sensibilidad:  $pD = 3,9$ .

## B) ENMASCARAMIENTO.

La acción enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones de oro (III) se resume en la Tabla XXV. En ella se observa que BFDS no inhibe las reacciones de precipitación de oro (III) con amoníaco e hidróxido sódico, si bien con este último interfiere en la reacción. Del mismo modo, BFDS no enmascara las reacciones de reducción del oro (III) con bencidina o cloruro estannoso, aunque con el segundo retarda la reacción.

Con ácido sulfhídrico, la disolución de Au(III)-BFDS, adquiere color pardo que sometida a ebullición se enturbia.

Al reducir Au(III) con hidroxilamina en medio ácido fuerte en presencia de BFDS, se obtiene una solución coloidal, roja, de oro metálico.

*Los precipitados de hidróxido y. a. minas y amidas áuricas, son insolubles en BFDS incluso a ebullición. Igualmente el precipitado de oro metálico, originado por reducción de oro (III) con agua oxigenada en medio alcalino, es insluble en BFDS, incluso en caliente.*

TABLA XXV

ENMASCARAMIENTO DEL ORO (III)

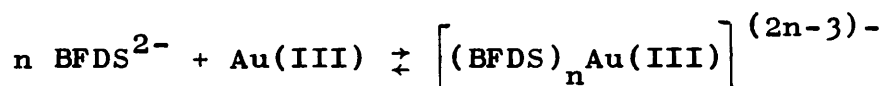
Reacción	Fenómeno observado	Producto de reacción
ClH 2M	No se observa reacción	-
OHNa 2M	No se observa reacción. (Por acción del calor, precipita pardo-rojizo)	$(\downarrow Au(OH)_3)$
NH <sub>4</sub> OH 2M	Precipita amarillo	$\downarrow$ Aminas y amidas áuricas
SH <sub>2</sub>	Coloración parda, sometida a ebullición se enturbia	Au <sup>0</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 %	Coloración roja violeta	Au <sup>0</sup>
NH <sub>2</sub> OH.ClH 1%	Coloración roja violeta	Au <sup>0</sup>
Cl <sub>2</sub> Sn 5 %	Con dificultad y por acción del calor precipita pardo oscuro.	Au <sup>0</sup>
Bencidina 0,05 %	Oxidación del reactivo a la combinación meroquinoides azul	Azul de bencidina

NOTA - Cuando no se indica el producto de reacción, se supone que el complejo no ha sufrido transformación al no haberse observado cambio alguno en la disolución.



### Interpretación.

A la vista de estos resultados se puede admitir la existencia de un complejo Au(III)-BFDS. La reacción que posiblemente tenga lugar será:



### C) ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Se han estudiado los espectros de absorción en función del pH en la zona comprendida entre 200 y 700 nm; para ello se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo y catión era de  $3 \times 10^{-4}$  M y  $10^{-4}$  M en 50 ml respectivamente.

En la Fig. 45 a, se muestran los espectros obtenidos frente al reactivo, a los pH óptimos de 1-2 y 6, no mostrando los intermedios para no hacer confusa la gráfica. Se observa que en medio ácido, pH 1-2, aparecen dos máximos de absorción a 245 y 315 nm. A pH 6, la banda de máximo a 315 nm se intensifica.

A pesar de que el máximo de absorción a 315 nm es muy intenso, las medidas son poco precisas por las absorbancias tan grandes que presentan reactivo, catión y complejo en la región U.V.

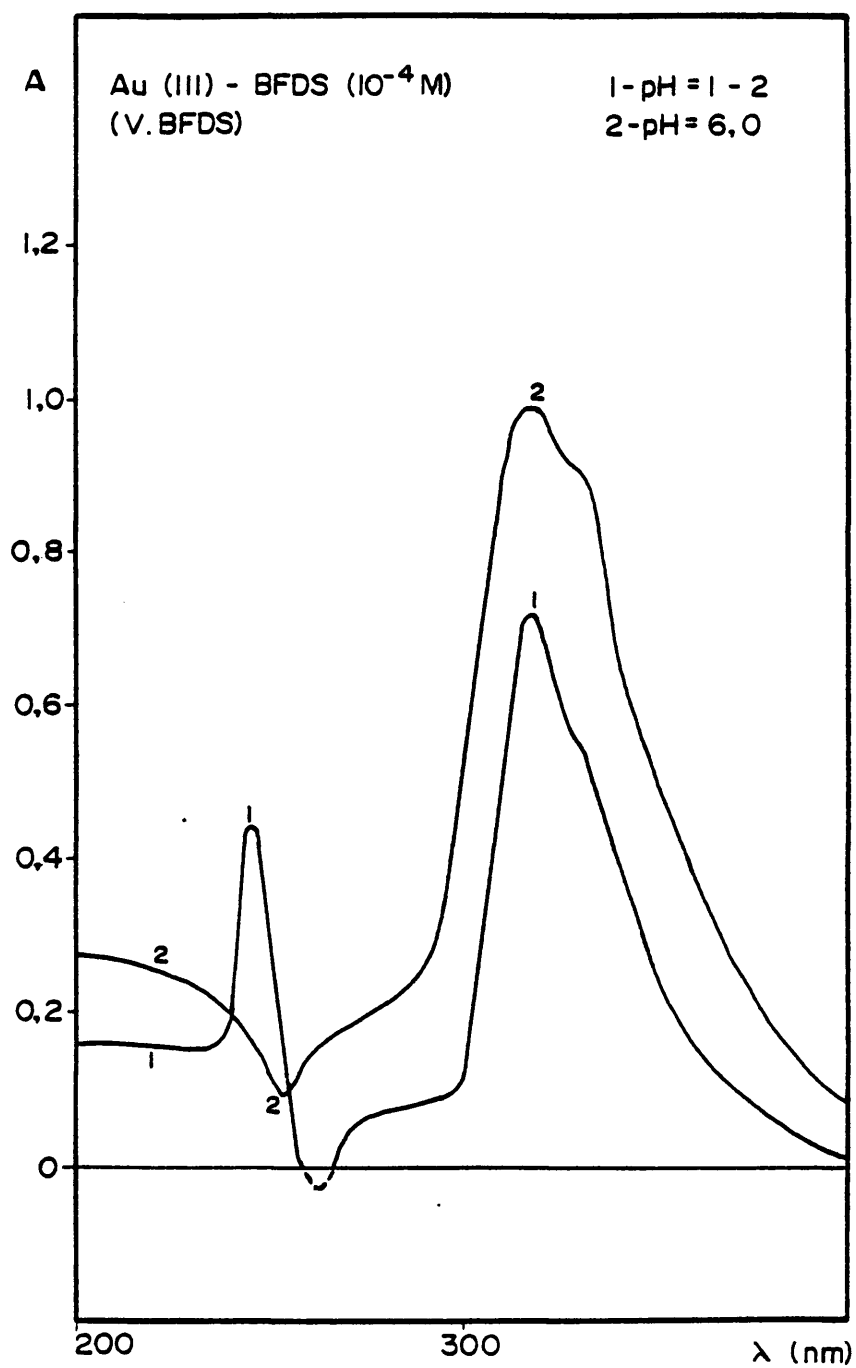


Fig. 45 a

#### D) INFLUENCIA DEL pH.

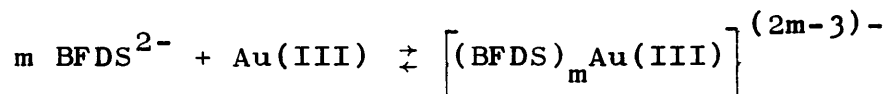
El efecto que la variación del pH tiene sobre la formación del complejo de Au(III)-BFDS, se muestra en la Fig. 45 b. En ella se observa que a medida que aumenta el pH, la banda de máximo a 245 nm sufre un efecto hipocrómico a la par que la correspondiente a 315 nm sufre un efecto hipercrómico, cuya máxima absorbancia se obtiene a pH 5,5-6; a pH>6 esta banda disminuye en intensidad hasta pH 9,5 en que se mantiene prácticamente constante.

#### Interpretación de los resultados.

En medio ácido pH<5, la especie de ligando que predomina en solución es BFDSH<sup>-</sup> por lo que la reacción que posiblemente tenga lugar será:



A pH>5, la especie predominante del reactivo es BFDS<sup>2-</sup>, por lo que la reacción podría escribirse:



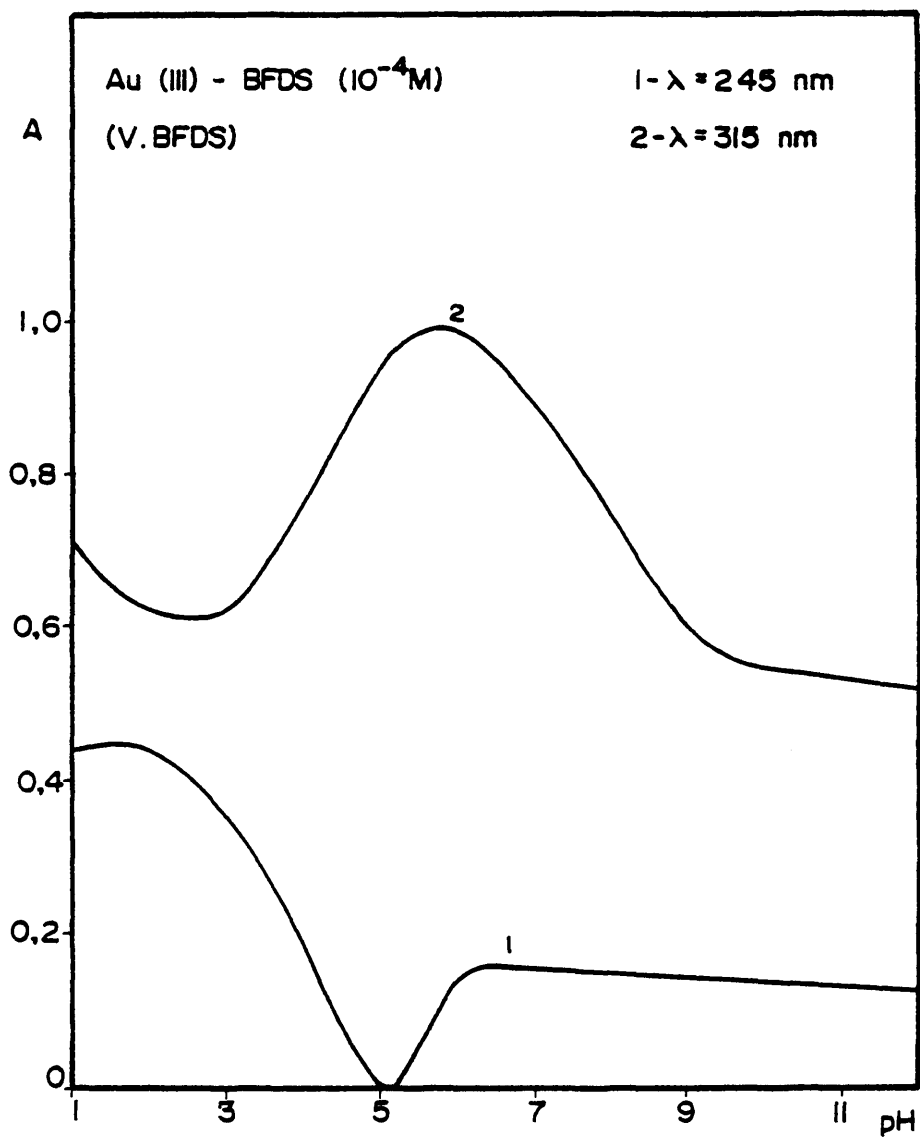


Fig. 45 b

### Conclusiones.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- Formación de un complejo con máximos de absorción a 245 nm a  $\text{pH} < 5$ ; la especie del reactivo que interviene en la formación del mismo es  $\text{BFDSH}^-$ .
- A  $\text{pH} > 5$ , la especie del reactivo que predomina en solución es  $\text{BFDS}^{2-}$ ; el posible complejo formado presenta máximos de absorción a 315 nm.

### IE) ESTEQUIOMETRIA DE LOS COMPLEJOS FORMADOS.

Se han realizado las medidas de absorbancia a 245 y 315 nm para estudiar la composición de los posibles complejos formados a pH 2,0 y 6,0 respectivamente. El método que se ha llevado a cabo para su determinación es el de la fracción molar.

#### Método de la fracción molar.

Las experiencias se han llevado a cabo manteniendo constante la concentración de reactivo,  $2 \times 10^{-4}$  M a pH 2,0 y  $10^{-4}$  M a pH 6,0, en 50 ml y, variando la concentración de  $\text{Au(III)}$ . Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 46 a y b.

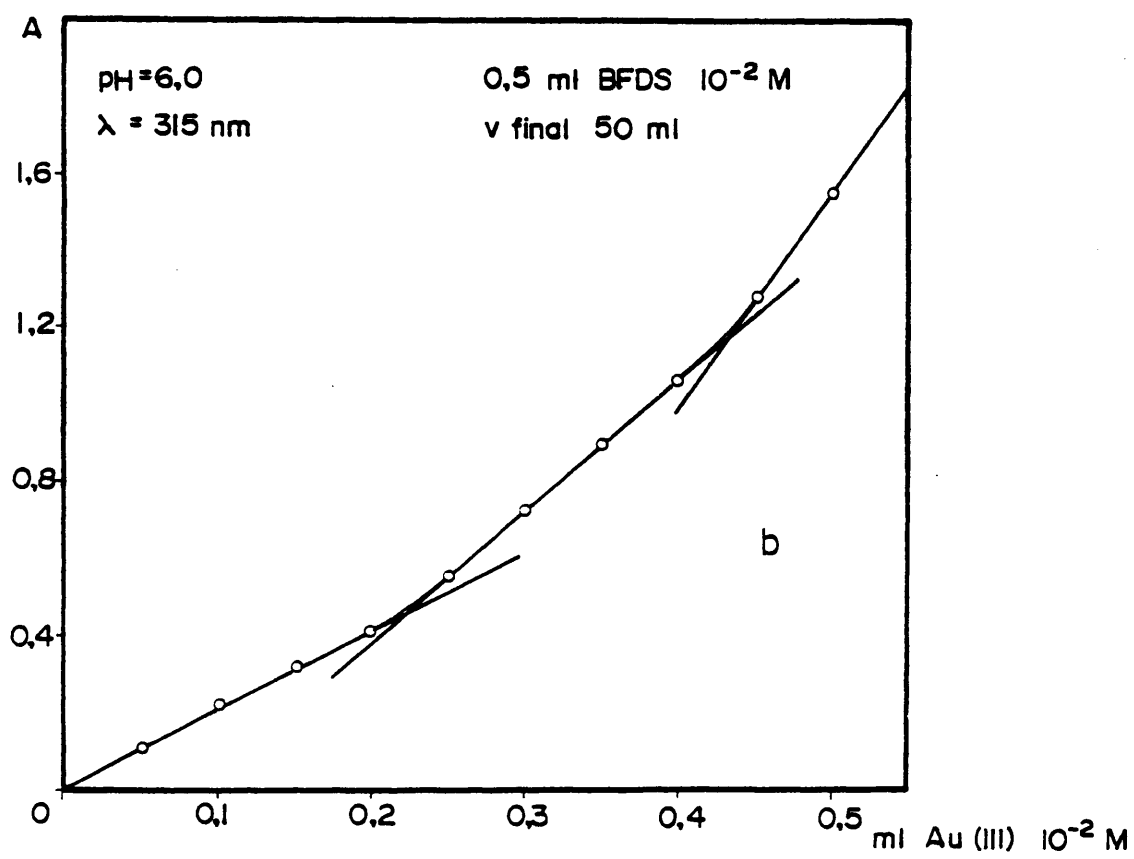
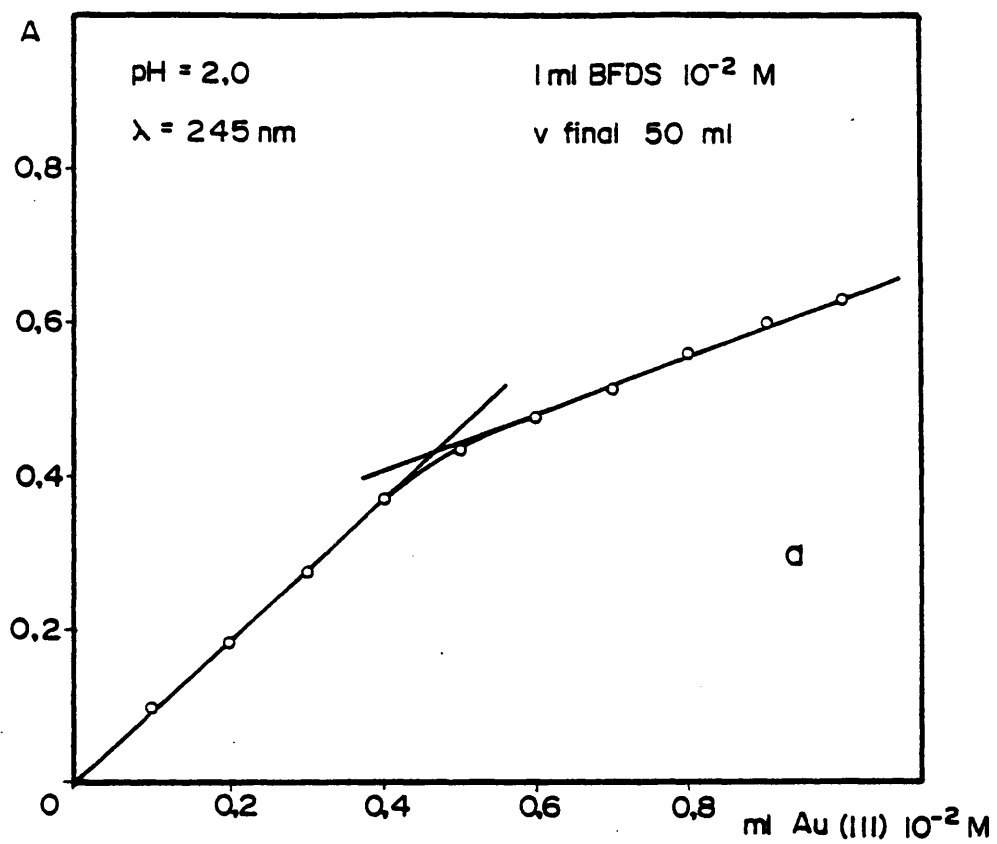


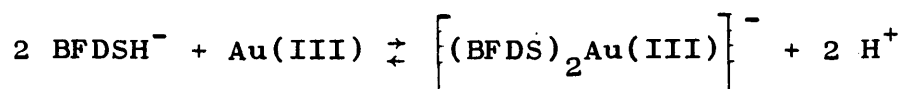
Fig. 46

En la gráfica correspondiente a pH 2,0 y  $\lambda = 245 \text{ nm}$ , se obtienen dos tramos rectos de distinta pendiente que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$ .

A pH 6,0 y  $\lambda = 315 \text{ nm}$ , se obtienen tres rectas que se cortan en la relación molar  $M/L = 1/2$  y  $1/1$ .

### Interpretación de los resultados.

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que a pH 2,0 se forma un solo complejo de estequiometría  $M/L = 1/2$ , formado mediante la reacción:

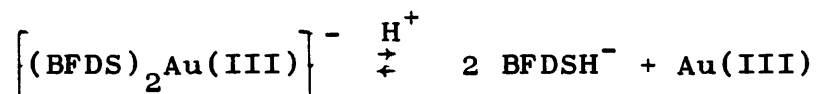


La pendiente del primer tramo de la curva correspondiente a la formación progresiva del complejo, toma un valor dado por la absorptividad molar,  $\epsilon$  de  $4500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ; la segunda recta de menor pendiente ( $\epsilon = 1857 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ ) corresponde al exceso de  $\text{Au(III)}$ .

La absorbancia en el punto de corte de las dos rectas, tiene un valor  $A_1 = 0,43$ , perteneciente al complejo sin disociar, disociado le corresponde una absorbancia  $A_2 = 0,42$ , luego el grado de disociación  $\alpha$ , tendrá un valor a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente)

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100 = \frac{0,01}{0,43} \times 100 = 2,3 \%$$

La reacción en el equilibrio del complejo en disolución será:

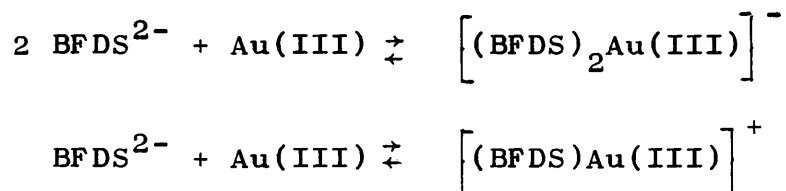


La concentración del complejo antes de la disociación  $C_0$  es  $0,47 \times 10^{-2} \times 1/50 \text{ M}$ ; después de la disociación será  $C_0(1-\alpha)$ . Luego la constante global aparente de disociación tendrá un valor:

$$K = \frac{4 C_0^2 \alpha^3}{1-\alpha} = \frac{4(0,47 \times 10^{-2} \times 1/50)^2 0,023^3}{1 - 0,023} = 4,4 \times 10^{-13}$$

$$\text{pK} = 12,3$$

A pH 6,0 y  $\lambda = 315 \text{ nm}$ , se obtienen dos complejos de estequiometría  $\text{M/L} = 1/2$  y  $1/1$ , las reacciones de formación serán:



El bisquelato a este pH presenta una absortividad molar de  $\varepsilon' = 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$  y el monoquelato



de  $\epsilon'' = 17000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$ .

El grado de disociación del complejo  $M/L = 1/2$  es

$\alpha' = 4,3 \%$  y el del monoquelato  $\alpha'' = 1,7 \%$ .

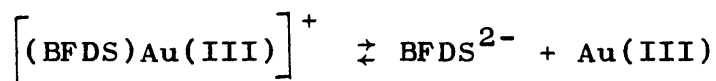
La constante del equilibrio bisquelato-monoquelato será:



$$K' = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,22 \times 10^{-2} \times 1/50 \times 0,043^2}{1-0,043} = 8,5 \times 10^{-8}$$

$$\text{pK}' = 7$$

El cálculo de la constante aparente de disociación del monoquelato, se ha calculado de acuerdo con el siguiente equilibrio:



$$K'' = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0,43 \times 10^{-2} \times 1/50 \times 0,017^2}{1-0,017} = 2,5 \times 10^{-8}$$

$$\text{pK}'' = 7,6$$

#### FF) CUMPLIMIENTO DE LA LEY DE LAMBERT-BEER.

Para este estudio se utilizaron disoluciones cuya concentración en reactivo era de  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  en 50 ml y variando la concentración de catión de 0,1 a

0,5 ml de oro(III)  $10^{-2}$  M; las absorbancias se midieron a 245 nm.

Se ha observado que se cumple esta ley para concentraciones de oro(III) comprendidas entre 3,9 y 15,7 ppm a pH 2,0.

#### G) CONCLUSIONES.

A través de todo lo expuesto se ha llegado a las conclusiones siguientes:

- A pH 2,0, se forma un único complejo de estequiometría M/L =  $1/2$ , cuya absorptividad molar es  $\epsilon = 4500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . Este complejo está disociado a pH 2,0 y temperatura ambiente de 20 °C un 2,3% y su constante global aparente de disociación tiene un valor en esas condiciones de  $pK = 12,3$ .
- A pH 6,0 se forman dos complejos de estequiometría M/L =  $1/2$  y  $1/1$ .
- La absorptividad molar del bisquelato a pH 6,0 es  $\epsilon' = 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ . La constante del equilibrio bisquelato-monoquelato tiene un valor de  $pK' = 7 (\alpha' = 4,3 \%)$ .
- El monoquelato a pH 6,0 tiene una absorptividad mo-

lar  $\epsilon'' = 17000 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times 1$  su grado de disociación es  $\alpha'' = 1,7 \%$ ; en estas condiciones tiene un  $\text{pK}'' = 7,6$ .

- La ley de Beer se cumple de 3,9 a 15,7 ppm, a pH 2,0, cuando se añaden 107 ppm de reactivo.

## LANTANO (III)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH}=4$ ) y hasta  $\text{pH}=7$ , origina con BFDS un precipitado rosa abundante que por calefacción se transforma en cristalino y anaranjado.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 3,9$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.-

Disuelto en ácido clorhídrico 2M, se identifica la presencia de lantano (III) con ácido oxálico y BFDS con ión ferroso.

En el estudio de su estequiometría se ha llegado a la relación molar 3:2 de reactivo: catión.

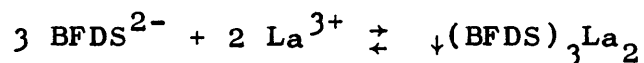
#### Propiedades del precipitado.

- a) Es insoluble en exceso de reactivo.
- b) Se disuelve en ácido acético 2M y en ácido clorhídrico 2M.
- c) En medio alcalino ( $\text{NH}_4\text{OH}$  2M ó  $\text{NaOH}$  2M), el precipitado se transforma en otro blanco gelatinoso.

### Interpretación.

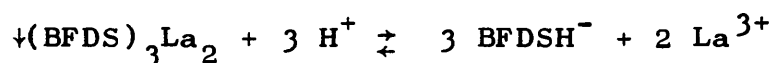
#### a) Especie que origina el precipitado.

Parece ser que la reacción que tiene lugar es:



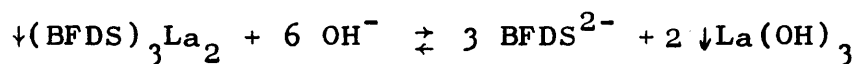
#### b) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión".



#### c) Comportamiento frente a álcalis.

La transformación del precipitado en otro blanco gelatinoso es debido a la formación del hidróxido.



### B) ENMASCARAMIENTO.

Los ensayos realizados acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones generales de lantano (III), se exponen en la Tabla XXVI, donde se puede observar que BFDS no inhibe ninguna de las reacciones.

TABLA XXVI

ENMASCARAMIENTO DE LANTANO (III)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2N	Precipitado blanco gelatinoso	$\downarrow \text{La}(\text{OH})_3$
$\text{NH}_4\text{OH}$ 2M	Precipitado blanco gelatinoso (pH=10,5)	$\downarrow \text{La}(\text{OH})_3$
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ 0,5M	Precipitado blanco	$\downarrow (\text{CO}_3)_3\text{La}_2$
$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,5M	Turbidez que por calefacción precipita blanco	$\downarrow (\text{CO}_3)_3\text{La}_2$
$\text{SO}_4\text{K}_2$ 0,5M	Precipitado blanco cristalino	$\downarrow (\text{SO}_4)_3\text{La}_2 \cdot 3\text{SO}_4\text{K}_2$
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ 0,5M	Precipitado blanco cristalino, insoluble en exceso de reactivo	$\downarrow (\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{La}_2$
FNa 0,5M	Precipitado blanco gelatinoso, en reposo se hace cristalino, insoluble en medio ácido.	$\downarrow \text{F}_3\text{La} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ClH 2M	Disolución total del precipitado de BFDS-La(III)	-

## CERIO (III)

### A) REACCION.

En medio débilmente ácido ( $\text{pH} = 4,5-5$ ) origina un precipitado blanco rosado abundante, por calefacción se disuelve con dificultad, pero al enfriar reprecipita al mismo tiempo que su color se intensifica ligeramente.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 4,2$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.-

*Tratado el precipitado con ácido clorhídrico 2M, se disuelve. En la disolución se identifica la presencia de cerio [III] con ácido fosfomolibdico y BFDS con ión ferroso.*

*En su estudio estequiométrico, se ha llegado a la relación molar 3:2 de reactivo : catión.*

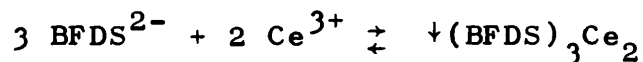
#### Propiedades del precipitado.

- a) Es insoluble en exceso de BFDS.
- b) Se disuelve en ácido acético 2M y en ácido clorhídrico 2M.
- c) En medio alcalino ( $\text{NaOH}$  2M o  $\text{NH}_4\text{OH}$  2M), se transforma en hidróxido, liberándose BFDS que pasa a la disolución.

### Interpretación.

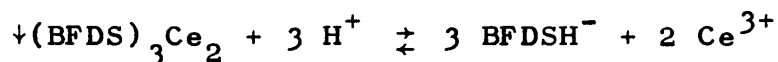
#### a) Especie que origina el precipitado.

De acuerdo con el estudio realizado parece ser que la reacción es:



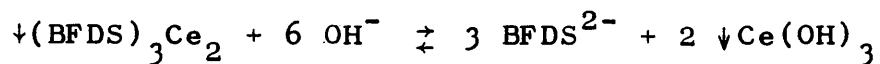
#### b) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de la especie protonada del reactivo.



#### c) Comportamiento frente a álcalis.

Sin duda es debido a la precipitación del hidróxido.



### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla XXVII se exponen los resultados obtenidos acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones de cerio (III), en la que se puede observar que no inhibe ninguna de las reacciones ensayadas.



TABLA XXVII

ENMASCARAMIENTO DE CERIO (III)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Precipitado blanco	$\downarrow \text{Ce(OH)}_3$
NH <sub>4</sub> OH 2M	Precipitado blanco (pH=10,5)	$\downarrow \text{Ce(OH)}_3$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3 %	En medio amoniacal origina precipitado pardo rojizo	$\downarrow \text{CeO}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$
FK 0,5M	En medio ácido clorhídrico origina precipitado gelatinoso; por calefacción se hace pulverulento.	$\downarrow \text{F}_3\text{Ce} \cdot \text{H}_2\text{O}$
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 0,5M	Precipitado blanco, insoluble en ácidos minerales diluïdos.	$\downarrow (\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Ce}_2$
PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> · 12MoO <sub>3</sub> 5 %	En medio alcalino precipita azul; este color se debe a la reducción del molibdeno	$\downarrow \text{Ce(OH)}_4$
ClH 2M	Disolución total del precipitado inicial	-

## CERIO (IV)

### A) REACCION.

En medio ácido ( $\text{pH}=1,5-2$ ) no se observa reacción aparente de cerio (IV) con BFDS; a  $\text{pH } 4,5-6$  se origina un precipitado de hidrólisis en el que se comprobó la ausencia de BFDS con ión ferroso. A  $\text{pH}$  superiores precipita el hidróxido.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Del mismo modo se ha observado que BFDS no inhibe ni total ni parcialmente las reacciones del cerio (IV) con hidróxido sódico, amoníaco, fosfato disódico, ácido oxálico y ácido antranílico.

Estos resultados hacen pensar que el cerio (IV) no forma complejos estables con BFDS.

## DISPROSIO (III)

### A) REACCION.

Al ir alcalinizando cuidadosamente la disolución ácida (pH 2) que contiene BFDS y disprosio (III), se origina de pH 4,5 a 8, un precipitado blanco abundante; sometido a ebullición se disuelve con dificultad, pero al enfriar reprecipita con color anaranjado pálido de aspecto cristalino.

Sensibilidad: pD = 3,5

#### Composición y Estequiometría del precipitado.-

Disuelto el precipitado en ácido clorhídrico 2M, se identifica en la disolución la presencia de disprosio (III) con ácido oxálico y BFDS con ión ferroso.

En el estudio estequiométrico se ha llegado a la relación molar 3:2 de reactivo : catión.

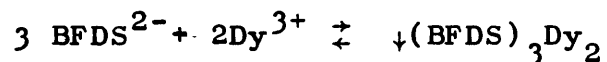
#### Propiedades del precipitado.

- a) Es insoluble en un exceso de BFDS.
- b) Se disuelve en ácido acético 2M y en ácidos minerales diluidos.
- c) En medio alcalino (NaOH 2M o  $\text{NH}_4\text{OH}$  2M), el precipitado se transforma en otro de aspecto gelatinoso.

### Interpretación.

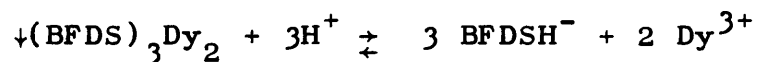
#### a) Especie que origina el precipitado.

Dadas las propiedades de éste, la reacción podría ser:



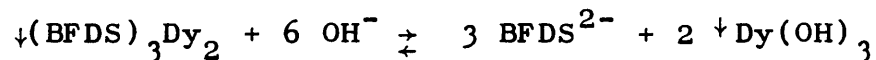
#### b) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación del "zwitterión".



#### c) Comportamiento frente a álcalis.

La transformación del precipitado en otro gelatinoso se debe a la precipitación del hidróxido.



### Conclusión.

Parece ser que BFDS forma con dispropio (III) una única especie insoluble en el intervalo de pH desde 4,5 hasta 8.

## TORIO (IV)

### A) REACCION.

En medio ácido ( $\text{pH}=2,5-3$ ) da con BFDS un abundante precipitado rosa anaranjado, este precipitado permanece inalterable sometido a ebullición.

Sensibilidad:  $\text{pD} = 4,0$

#### Composición y Estequiometría del precipitado.-

Disuelto en ácido nítrico 2M, se comprobó la presencia de torio [IV] con iodato potásico y BFDS con hierro [II].

En el estudio de su estequiometría, se llegó a la relación molar 1:1 de reactivo : catión.

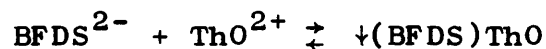
#### Propiedades del precipitado.

- a) Es insoluble en exceso de BFDS.
- b) El precipitado se disuelve en ácido acético 2M y en ácidos minerales ( $\text{ClH}$  2M o  $\text{NO}_3\text{H}$  2M) dando una solución de color rosa anaranjado.
- c) En medio alcalino ( $\text{pH}=10,5$ ) se transforma en hidróxido de torio, gelatinoso, liberándose BFDS que pasa a la disolución.

### Interpretación.

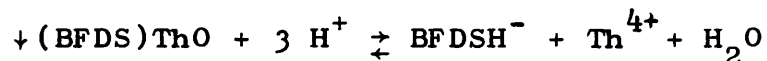
#### a) Especie que origina el precipitado.

Como la reacción parece ser que tiene lugar en la relación molar 1:1 se puede escribir:



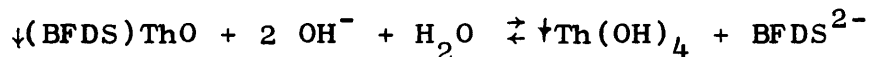
#### b) Solubilidad en ácidos.

Se debe al predominio de formación de "zwitterion".



#### c) Comportamiento frente a álcalis.

La transformación del precipitado en hidróxido de torio se explica por la insolubilidad de éste ( $K_s = 10^{-46}$ ) causada por la gran acidez del catión.



### B) ENMASCARAMIENTO.

En la Tabla XXVIII se exponen los ensayos realizados y resultados obtenidos acerca del poder enmascarante que BFDS ejerce sobre las reacciones de torio (IV); en ella se observa que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de este ión.

TABLA XXVIII

ENMASCARAMIENTO DE TORIO (IV)

Reactivo	Fenómeno observado	Producto de reacción
NaOH 2M	Precipitado blanco	$\downarrow \text{Th}(\text{OH})_4$
$\text{NH}_4\text{OH}$ 2M	Precipitado blanco	$\downarrow \text{Th}(\text{OH})_4$
$\text{S}(\text{NH}_4)_2$ (s)	Por hidrólisis precipita blanco	$\downarrow \text{Th}(\text{OH})_4$
$\text{CO}_3\text{Na}_2$ 0,5M o $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,5M	En exceso de reactivo, se disuelve el precipitado	$\text{CO}_3^{2-} - \text{Th}(\text{IV})$
$\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ 0,5M	Precipitado blanco, soluble en exceso de reactivo e insoluble en medio ácido	$\downarrow (\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Th}$
FK 0,5M	Precipitado blanco gelatinoso	$\downarrow \text{F}_4\text{Th}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ 0,5M	Precipitado blanco	$\downarrow \text{Fe}(\text{CN})_6\text{Th}$
$\text{IO}_3\text{K}$ 0,5M	En medio ácido nítrico (c) precipita blanco	$\downarrow (\text{IO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{IO}_3\text{K} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

## URANIO (VI)

### A) REACCION.

No se observa reacción aparente entre uranio (VI) y BFDS.

### B) ENMASCARAMIENTO.

Del mismo modo se ha observado que BFDS no enmascara ni total ni parcialmente las reacciones de uranio (VI) con hidróxido sódico, amoníaco, sulfuro amónico, carbonato sódico, agua oxigenada, fosfato sódico, ferrocianuro potásico y oxina.

A la vista de estos resultados, se deduce que BFDS no forma complejos con uranio (VI) o si los forma son muy poco estables.



## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

A través de todo el trabajo expuesto se ha observado que, como era de esperar, la BFDS tiene una mejor reactividad que sus homólogos anteriores, fenantrolina y batofenantrolina, debido a su mayor basicidad.

Reacciona formando precipitado con los iones, que de algún modo, forman o pueden formar compuestos con uniones de tipo electrostático. Así precipitan los iones con estructura electrónica de gas inerte, los de los metales de transición y los que tienen los orbitales d completos, cuya acidez, dada por la razón carga/radio ( $z/r$ ) sea inferior a 3,3 y superior a 1,5 (38), tabla XXIX. Son una excepción de esta regla los iones Zr(IV) y Th(IV), cuya acidez sobrepasa el límite dado, pero que son capaces también de formar precipitados. Esto es debido a su capacidad para hidrolizarse y formar cadenas poliméricas (39), con lo que la acidez actual del catión queda notablemente disminuída.

De los precipitados, se disuelven en exceso de reactivo los de los iones de los metales de transición, y los iones Zn(II) y Cd(II), cuya facilidad para formar complejos con ligandos con átomos de nitrógeno como

TABLA XXIX - RELACION CARGA/RADIO.

Catión	z/r	Catión	z/r	Catión	z/r	Catión	z/r
Li(I)	1,5	Zn(II)**	2,7	V(IV)	6,3	Zr(IV)*	5,06
Na(I)	1,03	Cd(II)**	2,06	V(V)	8,5	Mo(VI)	9,7
K(I)	0,75	Hg(II)*	1,8	Cr(III)	4,8	Pd(II)	2,5
Rb(I)	0,59	Al(III)	5,9	Mn(II)**	2,5	Ag(I)	0,79
Cs(I)	0,6	Tl(I)	0,68	Mn(III)	4,6	W(VI)	9,7
Be(II)	5,7	Ge(IV)	7,6	Fe(II)	2,7	Pt(IV)	6,15
Mg(II)*	3,2	Sn(II)*	2,2	Fe(III)	4,7	Au(III)	3,5
Ca(II)*	2,0	Pb(II)*	1,7	Co(II)**	1,9	La(III)*	2,6
Sr(II)*	1,8	As(III)	5,2	Co(III)	4,8	Ce(III)*	2,8
Ba(II)*	1,5	Sb(III)	4	Ni(II)**	2,9	Dy(III)*	3,3
		Bi(III)*	3,2	Cu(I)	1,04	Th(IV)*	3,9
				Cu(II)	2,8		

\* Precipitan.

\*\* Se disuelven en exceso de reactivo.

dadores electrónicos les asemeja en su comportamiento a los iones de transición. No se disuelven en exceso de reactivo los precipitados formados por los lantánidos, Zr(IV) y Th(IV) debido a la gran densidad electrónica existente en sus orbitas  $4d$  que inducen a la difícil aceptación de nuevos electrones, bien en los orbitales  $4f$  ó  $5d$ , de heteroátomos básicos como los de nitrógeno. Serían precisos heteroátomos de oxígeno fenólicos cargados, negativamente que, a su mayor basicidad, unen una posible atracción electrostática hacia el núcleo que compense la repulsión propia de la gran densidad electrónica.

No precipita, a pesar de su baja acidez el ión Fe(II) ( $z/r = 2,7$ ) que forma un trisquelato anormalmente muy estable, diamagnético, debido a una gran estabilización de los enlaces  $\Pi^*$  (40). Al ceder un electrón  $t_{2g}^6$  a un orbital  $\Pi^*$  del ligando, para formar hibridaciones del tipo  $s^1p^2$  en el hipotético monoquelato la estructura del ión Fe(II) será  $t_{2g}^5$  paramagnético, muy lábil; al aceptar el segundo ligando la hibridación es  $d^1sp^3$ , con configuración del ión ferroso  $t_{2g}^5 e_g^1$ , paramagnético también y ya al aceptar el tercer ligando para formar el trisquelato adquiere estructura estable, diamagnética ( $t_{2g}^6 e_g^4$  e hibridación  $d^2sp^3$ ) (41). Por estas razones predomina la aparición del trisquelato en disolución sobre el monoquelato precipitado.

La otra excepción la constituye Pd(II) ( $z/r = 2,5$ ), cuya tendencia a formar complejos de índice de coordinación cuatro, con ligandos de alto potencial campo-ligando, por una doble retrocoordinación (38) le confiere características análogas a las expuestas para el ión ferroso e impide que forme el monoquelato precipitado.

Todos los precipitados de iones divalentes están formados por un monoquelato, como corresponde a la neutralización de cargas y por la misma razón, en los iones precipitados de razón M/L, 1/1, por existir al pH de trabajo como  $ZrO^{2+}$  y  $ThO^{2+}$ .

Todos los monoquelatos son blancos excepto los de Zr(IV) y Th(IV). Los quelatos formados con iones tri-valentes son rosados o anaranjados, como sucede con los formados por los iones tetravalentes.

Una excepción a lo dicho lo constituye el caso del Sn(II), que existe en disolución al pH de trabajo como ión complejo clorado,  $SnCl_6^{4-}$ , y parece ser que forma un precipitado, a pH menores que 1,5, del correspondiente ácido,  $Sn(BFDS)_3H_4$ , como corresponde a la estequiometría encontrada por análisis del sólido, M/L igual a 1/3. Además esto parece confirmarse al tener el precipitado, muy voluminoso, color rosa, como sucede con los otros de estequiometría distinta a la 1/1.

Las reacciones del precipitado son poco sensibles en general, desde el punto de vista cualitativo, aunque las que tienen lugar con  $\text{Ca(II)}$  y  $\text{Zr(IV)}$  son relativamente bastante sensibles, como se puede observar en la Tabla XXX, y tienen lugar a pH comprendidos entre 3,5 y 5,5 zona tamponada entre existencia y disociación del "zwitterion", excepto los muy ácidos:  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  y  $\text{Hg(II)}$ .

Las reacciones de formación de complejos son, desde el punto de vista cualitativo, generalmente sensibles, especialmente las dadas por los iones ferroso y cuproso, como se observa en la Tabla XXXI.

También se puede observar que las reacciones son poco selectivas ya que, en general, presentan el mismo color a pH ácidos o moderadamente alcalinos. Unicamente, dentro de la gama amarilla, a pH superiores a 9 forman complejos  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ce(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  y  $\text{Ag(I)}$ , siendo la reacción más sensible la dada por  $\text{Co(II)}$ :  $\text{Co(II)}$   $\text{Ag(I)}$   $\text{Ni(II)}$   $\text{Zn(II)}$ .

Forman complejos solubles con el reactivo los metales de transición, cinc, cadmio y mercurio, de estequiometría M/L, 1/1 y/o 1/2 y/o 1/3, según el radio iónico del catión y el período a que éste pertenezca. En la Tabla XXXII se puede observar que en la primera serie de transición se cumple que cuando:

**TABLA XXX - SENSIBILIDAD DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACION.**

Catión	pH	pD	M/L
Mg (II)	5-5,5	4,2	1/1
Ca (II)	4,5	4,8	1/1
Sr (II)	4,0	4,1	1/1
Ba (II)	4,0	3,6	1/1
Zn (II)	4,5	3,8	1/1
Cd (II)	4,5	3,2	1/1
Hg (II)	9,5	3,2	1/1
Sn (II)	1,5	3,7	1/3
Pb (II)	4,5	3,4	1/1
Bi (III)	1,5	4,0	2/3
Mn (II)	3,5	3,8	1/1
Co (II)	4,0	3,5	1/1
Ni (II)	4,5	3,5	1/1
Zr (IV)	2,0	4,7	1/1
La (III)	4,0	3,9	2/3
Ce (III)	4,5	4,2	2/3
Dy (III)	4,5	3,5	2/3
Th (IV)	2,5	4,0	1/1

TABLA XXXI - SENSIBILIDAD DE LAS REACCIONES DE FORMACION DE COMPLEJOS.

Cati6n	pH	pD	M/L	Color
Zn(II)	3,5	3,8	1/2	Amarillo
	10,0	3,8	1/3	Amarillo
Cd(II)	3,5	3,5	1/2	Amarillo
	7,0	3,5	1/3	Amarillo
Hg(I)	3,0	-	1/1	Incoloro
	7,0	-	1/2	Incoloro
Hg(II)	2,5-6	-	1/2	Incoloro
V(IV)	3,0	4,2	1/1	Amarillo
	5,5	4,2	1/2	Amarillo
V(V)	3,0	4,3	1/1	Amarillo anaranjado
	5,5	4,3	1/2	Amarillo anaranjado
Mn(II)	8,0	3,9	1/3	Amarillo
Mn(III)	5,5	4,9	1/2	Amarillo
Fe(II)	3,0-7,0	7,1	1/3	Rojo
Fe(III)	3,0-6,0	4,2	1/2	Amarillo anaranjado
Co(II)	4,0	4,6	1/3	Amarillo
	12,0	4,9	1/2	Amarillo
Co(III)	7,0	5,1	1/1	Amarillo sepia
Ni(II)	2,0-10,0	4,2	1/3	Amarillo
Cu(I)	3,0	4,2	1/2	Verde p6lido
	7,0-9,2	5,2	1/2	Verde botella
Cu(II)	3,5-7	4,2	1/2	Verde esmeralda
	7,0	5,2	1/2	Verde azulado
Mo(V)	<1	4,7	-	Violeta
Mo(VI)	2,0-5,5	3,6	1/1	Amarillo
Pd(II)	6,5	4,8	1/2	Amarillo intenso
Ag(I)	4,0-10,0	4,4	1/2	Amarillo
W(V)	<1	3,6	-	Azul
W(VI)	3,0-5,5	3,3	1/1	Amarillo
Pt(IV)	4,0	3,7	1/2	Amarillo
Au(III)	2,0-6,0	3,9	1/2	Amarillo



TABLA XXXII - CONSTANTES GLOBALES APARENTES DE DISOCIACION  
DE LOS COMPLEJOS FORMADOS

Estructura elec- trónica	Ión	pK <sub>1</sub> aparente	pK <sub>2</sub> aparente	pK <sub>3</sub> aparente	r (Å) (38)
d <sup>0</sup>	V(V)	6,2	10,1	-	0,59
d <sup>0</sup>	Mo(VI)	6,9	-	-	0,62
d <sup>0</sup>	W(VI)	6,3	-	-	0,62
d <sup>1</sup>	V(IV)	6,0	9,7	-	0,63
d <sup>3</sup>	Cr(III)	-	?	-	0,65
d <sup>4</sup>	Mn(III)	-	11,9	-	0,66
d <sup>5</sup>	Mn(II)	-	-	13,1	0,91
d <sup>5</sup>	Fe(III)	-	11,6	-	0,67
d <sup>6</sup>	Fe(II)	-	-	20,0±0,7	0,83
d <sup>6</sup>	Co(III)	24,3*	-	-	0,65
d <sup>7</sup>	Co(II)	-	12,6	14,8	0,82
d <sup>7</sup>	Pt(IV)	-	10,2	-	0,65
d <sup>8</sup>	Ni(II)	-	13,1	17,3	0,78
d <sup>8</sup>	Pd(II)	-	12,2	-	0,80
d <sup>8</sup>	Au(III)	7,6	12,3	-	0,85
d <sup>9</sup>	Cu(II)	7,1	10,8	-	0,72
d <sup>10</sup>	Cu(I)	6,4	10,55±0,15	-	0,93
d <sup>10</sup>	Ag(I)	-	11,2	-	1,13
d <sup>10</sup>	Zn(II)	-	10,1	14,9	0,83
d <sup>10</sup>	Cd(II)	-	10,1	14,9	1,03
d <sup>10</sup>	Hg(II)	-	12,2	-	1,12

\* Supuesto el complejo:  $[(\text{BFDS})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^+$

$$r < 0,63 \text{ \AA}$$

se forman sólo monoquelatos. Si el radio iónico tiene un valor:

$$0,63 \text{ \AA} < r < 0,72 \text{ \AA}$$

se pueden obtener monoquelatos y bisquelatos. Y cuando

$$0,72 \text{ \AA} < r$$

se pueden formar los trisquelatos y/o bis - y monoquelatos. Sin embargo, esta norma no se cumple ni en la segunda ni en la tercera serie de transición para la formación de bis - y trisquelatos, pues forman bisquelatos solamente cationes con radio iónico superior al que necesitaban los de la primera serie para formar trisquelatos. Esto puede ser debido a presentar el catión una mayor repulsión al acercamiento de ligandos, dada su mayor densidad electrónica.

Así cationes muy ácidos como: V(IV) y (V), Mo(VI), W(VI) y Co(III) sólo forman monoquelatos catiónicos. Los de acidez media y baja darán lugar a este tipo de complejo o más quelato, dependiendo del volumen iónico, es decir, de su capacidad para acoplar ligandos en su esfera de coordinación.

Si se compara el valor de las constantes aparentes glo-

bales de los complejos de los iones divalentes de los metales de transición (Fig. 47) se observa que siguen la misma secuencia que la presentada por los complejos de o-fenantrolina, es decir:



(2)

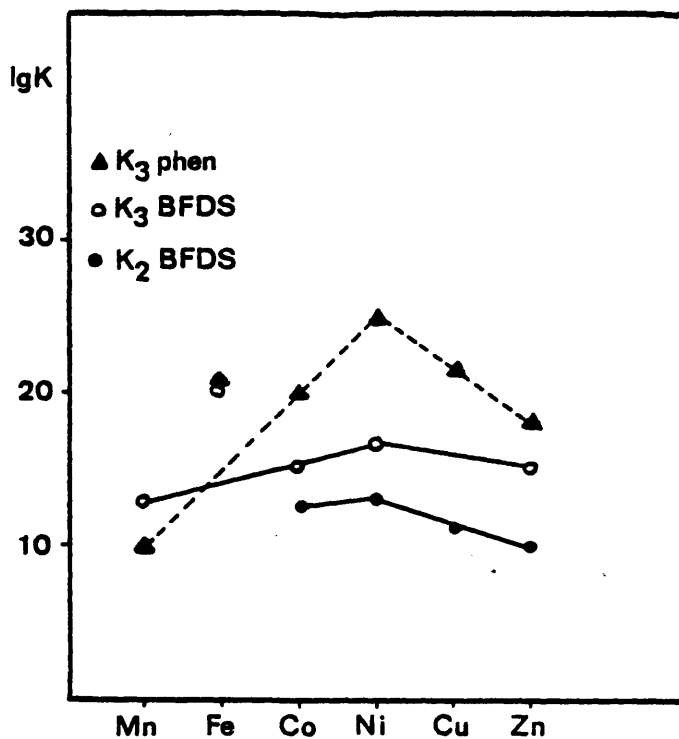


fig. 47

En nuestro caso no existe discrepancia alguna ni en los bis- ni en los trisquelatos.

La BFDS muestra el mismo valor anormal de pK para el complejo de Fe(II).

Los espectros de absorción de los complejos formados, presentan bandas a longitudes de onda del mismo orden

que el reactivo, aunque más intensas lo que nos sugiere que éstas tienen su origen bien en excitaciones electrónicas dentro del ligando mismo, bien en transferencias de carga ligando-metal o metal-ligando, según el caso. Por esto, las bandas de transición d-d que sufren los iones de los metales de transición, especialmente los que tienen esos orbitales poco llenos, poco intensas en general, quedan solapadas por las otras, siempre más intensas.

Cuando el enlace metal-ligando es esencialmente de tipo electrostático, el espectro tiene un aspecto semejante al que mostraría por efecto de la protonación, las diferencias entre ambos consisten en ligeros desplazamientos del máximo de absorción a longitudes de onda menores o mayores, dependiendo del catión, pero con muy poco cambio, si existe alguno, en el valor de la absorptividad solar. Si el ligando como la BFDS, posee heteroátomos de nitrógeno el complejo tiende a desplazar los máximos a longitudes de onda menores, debido a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  o  $\pi \rightarrow \pi^*$ , independientemente del catión.

Cuando el enlace formado entre el metal y el ligando tiene un carácter fuertemente covalente, con una doble retrocoordinación incluso de los electrones  $\pi$  del metal, la naturaleza de los orbitales moleculares del ligando pueden sufrir grandes cambios en la energía de los niveles electrónicos y, por tanto, en la probabilidad de

transiciones de un orbital a otro.

Este tipo de bandas de excitación dentro del ligando la presentan todos los complejos formados por BFDS, predominando el enlace electrostático a pH inferiores a 4 donde se observan siempre las bandas de absorción a 250 nm, desplazadas hipsocrómicamente 35 nm con respecto al ligando y de absortividad semejante (ver Fig. 1). Sin embargo, el enlace electrostático no es puro, ya que en la mayoría de los casos también aparece, aunque menos intensa la banda alrededor de 325 nm (en el reactivo a 360 nm pero muy poco intensa), cuyas diferencias de absorbancias entre el complejo y reactivo es notable, y también sufre un gran aumento en la absortividad la banda de 250 nm.

A pH mayores que 5,5 predomina el enlace covalente sobre el electrostático y así los espectros de los complejos difieren notablemente de los del reactivo. Presentan estos complejos una fuerte absorción alrededor de los 325 nm (esta banda no aparece en el reactivo a esos valores de pH) y la banda de 285 nm aparece desplazada en la mayoría de los casos alrededor de los 220-230 nm en forma de banda muy ancha y poco intensa. El grado de covalencia se puede deducir, aproximadamente del valor de la absortividad molar, que tiene sus máximos valores cuando existen retrocoordinaciones, como en el Pd(II), Ni(II), Fe(III), etc.

Los iones  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Mo(V)}$  y  $\text{W(V)}$ , presentan también bandas de transferencia de carga a los orbitales  $\Pi$  del ligando, responsables de la aparición de bandas en la zona visible, relativamente intensas, a las que deben su color característico (rojo, verde botella, violeta y azul, respectivamente).

Todas estas deducciones pueden ser observadas en la Tabla XXXIII.

#### Aplicaciones cualitativas.

Las reacciones de precipitación no son adecuadas para la identificación de cationes, ya que los precipitados o bien son blancos o poco coloreados, por lo que estos últimos son difícilmente perceptibles en presencia de los otros precipitados. El hidróxido sódico o potásico (e incluso el amónico) descomponen los precipitados de BFDS por formación del correspondiente hidróxido. Únicamente no se descomponen por acción del amoníaco los monoquelatos de  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  y  $\text{Ba(II)}$ , pero al tener ambos tipos de precipitados color blanco, no constituyen reacción de identificación.

La presencia de un exceso de BFDS inhibe las correspondientes precipitaciones de ferrocianuro de cinc(II), hierro(III) y cobre(II), mercuritiocianato de cinc(II),

TABLA XXXIII - CARACTERISTICAS ESPECTRALES DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCION.

Catión	pH	M/L	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> x cm <sup>-1</sup> x l)	$\Delta\lambda$ (nm)
V(IV)	3,0	1/1	248	5750	-37
	5,5	1/2	325	9166	-35
V(V)	3,0	1/1	248	7500	-37
	5,5	1/2	325	5833	-35
Cr(III)	6,0	1/2	315	2000	-45
Mn(II)	5,5	1/2	324	4375	-36
Mn(III)	5,5	1/2	324	10166	-36
Fe(II)	3,0	1/3	255	12500	-30
	7,0	1/3	322	16000	-38
	4,0	1/3	535	19500	-
Fe(III)	3,0	1/2	250	7500	-35
	6,0	1/2	325	17500	-35
Co(II)	4,0	1/2	250	-	-35
	4,0	1/3	250	13500	-35
	12,0	1/2	325	20334	-35
Co(III)	7,0	1/1	330	14000	-30
Ni(II)	2,0	1/3	250	16500	-35
	10,0	1/2	322	-	-38
	10,0	1/3	322	15750	-38
Cu(I)	3,0	1/1	250	-	-35
	3,0	1/2	250	17200	-35
	7,0	1/2	325	12750	-35
	9,2	1/2	425	8250	-
	9,2	1/2	590	3600	-
Cu(II)	3,5	1/2	250	13250	-35
	7,0	1/1	325	-	-35
	7,0	1/2	325	13500	-35

... / ...

TABLA XXXIII (continuación)

... / ...

Catión	pH	M/L	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ (mol <sup>-1</sup> x cm <sup>-1</sup> x l)	$\Delta\lambda$ (nm)
Zn (II)	3,5	1/2	250	8750	-35
	10,0	1/3	323	10000	-37
Mo (V)	<1	-	550	2150	-
Mo (VI)	2,0	1/1	247	6000	-38
	5,5	1/1	326	3667	-34
Pd (II)	6,5	1/2	300	55000	-60
Ag (I)	4,0	1/2	250	10000	-35
	10,0	1/2	325	7833	-35
Cd (II)	3,5	1/2	250	6334	-35
	7,0	1/3	325	6750	-35
W (V)	<1	-	830	453	-
W (VI)	3,0	1/1	250	3000	-35
	5,5	1/1	327	3958	-33
Pt (IV)	4,0	1/2	252	7375	-33
Au (III)	2,0	1/2	245	4500	-40
	6,0	1/1	315	17000	-45
	6,0	1/2	315	10000	-45
Hg (I)	3,0	1/1	250	10833	-35
	7,0	1/2	325	9833	-35
Hg (II)	2,5	1/2	250	8750	-35
	6,0	1/2	325	12500	-35
	1-6		285		
			360		
	>6		275		

NOTA :  $\Delta\lambda$ : corresponde a la diferencia entre la  $\lambda$  del complejo y la del reactivo.



cromatos de mercurio(I) y (II) y plata(I), sulfuros de hierro(II) y (III) y níquel(II) (con este último ión forma un complejo ternario, del que se hablará más tarde), hidróxidos (u óxidos) de hierro(II) y (III), cobalto(II) y (III), níquel(II), cobre(I) y (II), paladio(II), plata(I) y wolframio(V), carbonatos de hierro(II) y (III), cobalto(II), níquel(II), cobre(I) y (II) y paladio(II), ioduros de cobre(I) y paladio(II) y tiocianato de cobre(I).

También BFDS inhibe la formación de complejos de difenilcarbocida con mercurio(I) y (II), de tiocianato de hierro(III), cobalto(II) y cobre(II), del mercuritiocianato de cobre(II), del complejo con 1-nitroso-2-naftol de cobalto(II) y paladio(II), con el que forma un complejo ternario.

Como reacciones de identificación por formación de complejos binarios, son muy interesantes las dadas por hierro(II), cobre(I) y paladio(II), que no son enmascaradas por ninguno de los reactivos generales o específicos y son muy sensibles ( $\text{Fe(II)} > \text{Cu(I)} > \text{Pd(II)}$  ).

Dan reacciones específicas Mo(V), sensible y W(V) poco sensible.

Pueden constituir reacciones selectivas las dadas a  $\text{pH} > 9$  por cinc(II), cobalto(II), níquel(II) y plata(I), por formarse el complejo a esta basicidad, mediante reacción sencilla (excepto cinc(II) que tiene un pD de 3,8).

Forma un complejo ternario adecuado para su identificación níquel(II) con iones sulfuro y BFDS, de color pardo rojizo, muy intenso, que constituye una reacción muy selectiva y sensible para los iones níquel(II), ya que sólo viene interferida por la presencia de hierro (II) y (III), pues el complejo análogo formado por paladio(II) es de color naranja.

Otro complejo ternario, de posible empleo en Química Analítica Cualitativa es el formado por Paladio(II)-BFDS y 1-nitroso-2-naftol, de color naranja muy intenso. No interfiere la reacción Co(II) ni existe gran concentración de BFDS, pero sí hierro(II) y (III) y cobre(I).

#### Aplicaciones cuantitativas.

A través de todo el trabajo expuesto se ha podido comprobar que no es posible la determinación espectrofotométrica de los cationes que dan reacción con el reactivo, por aparecer sus máximos de absorción a las mismas longitudes de onda y ser imposible el enmascaramiento de todos esos iones. Constituyen la excepción hierro(II), cobre(I), molibdeno(V) y wolframio(V), que, como ya se ha dicho anteriormente presentan bandas de transferencia de carga en la región visible del espectro.

La determinación de hierro(II) ya ha sido objeto de estudio por TRINDER (4) y BLAIR y DIEHL (1). Estos últimos autores utilizan el reactivo previamente preparado como la sal disódica (TRINDER lo obtiene "in situ"). En su trabajo identifican el complejo como trisquelato, estable en la zona de pH de 2 a 9, con absortividades molares de  $22100 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$  a 535 nm. La determinación viene interferida por pequeñas cantidades de cobre, cobalto y cromo, trabajando en una solución de pH 4,5, regulada con ácido acético-acetato sódico.

Dado que el estudio cuantitativo de hierro(II), ya había sido realizado, aunque al faltar datos para ser completo, se ha llevado a cabo un estudio similar obteniendo resultados análogos, aunque los aquí obtenidos difieren en el valor de la absortividad molar a 535 nm:  $\epsilon = 19500 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , inferior al bibliográfico. También se ha calculado la constante calculada con este reactivo. El valor obtenido es  $\text{pK}_3 = 20,0 \pm 0,7$ . (En la literatura (37) se ha encontrado el valor correspondiente al trisquelato de hierro(II) formado por la batofenantrolina, en medio 10 % etanol-agua,  $\text{pK}_3 = 21,8$ ).

De la reacción con cobre(I) no existían antecedentes bibliográficos por lo que se ha realizado su estudio espectrofotométrico a longitudes de onda de 425 nm y 590 nm con absortividades molares de 8250 y 3600

$\text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$  respectivamente. El estudio de las interferencias demostró que esta última longitud de onda, si bien es menos sensible se muestra más selectiva. Así trabajando a pH 9,2, obtenido mediante la solución reguladora  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_4\text{OH}$ , y utilizando un gran exceso de reactivo, la determinación del cobre como bisquelato, sólo viene interferida por hierro(II) y (III). Los demás cationes sólo presentan una interferencia máxima, en concentración molar diez veces superior a la de cobre, inferior al 2 %, excepto paladio(II) (16 %), pero cuando este catión se halla a la misma concentración, el error se reduce al 1,4 %.

La constante global aparente para el bisquelato de cobre(I) a ese pH es  $\text{pK}_3 = 10,55 \pm 0,15$ .

Como conclusión a todo lo expuesto, se puede decir que la BFDS, puede constituir un buen reactivo cualitativo para hierro(II), cobre(I), níquel(II), paladio(II), cinc(II), cobalto(II) y plata(I) y cuantitativo para hierro(II) y cobre(I), si bien su alto costo y el no introducir grandes mejoras sobre las convencionales, batofenantrolina y cuproína hacen que no pueda ser recomendado para estos usos.

Se ha intentado aplicar los sistemas formados por complejos de iones metálicos en dos estados de valencia como indicadores redox. Los únicos que presentan la

sensibilidad visual suficiente, aparte de su sensibilidad, son los formados por Cu(II)-BFDS/Cu(I)-BFDS y Fe(III)-BFDS/Fe(II)-BFDS. El primer sistema presenta su máxima sensibilidad en medios muy alcalinos y en el sentido de reacción de reducción (cambio de verde esmeralda pálido a verde botella intenso). Pero a estos pH es más fácil la oxidación que la reducción, puesto que el potencial tiende a valores muy bajos y el sistema no es aprovechable. El sistema Fe(III)-BFDS/Fe(II)-BFDS ha sido ya estudiado por BLAIR y DIEHL (1) como indicador en valoraciones cerimétricas de ión ferroso en medio sulfúrico y perclórico 1M, calculando el potencial normal del complejo en ambos medios, potenciométrica y visualmente, para concentraciones de ión ferroso del orden de  $10^{-2}M$  ( $\approx 4 \times 10^{-2}M$ ). PANTANI y CIANTELLI (7) también emplean este mismo sistema como indicador redox en valoraciones cerimétricas de Fe(II)  $10^{-3}M$ , calculando así mismo los potenciales normales a distintos pH en medios ácido sulfúrico y perclórico, que resultan ser inferiores a los obtenidos por los primeros autores.

En esta Memoria se han repetido las experiencias anteriores en diversos medios ácidos y a distintos pH, obteniendo resultados análogos. También se ha experimentado en medio clorhídrico, que es el que ha resultado ser el más adecuado cuando la concentración de Fe(II) es  $10^{-3}M$ . Cuando se ha intentado utilizarlo como indicador a diversos sistemas volumétricos redox, éste no ha pre-

sentado ninguna ventaja sobre los convencionales, cuando se trata de cerimetrías; si se varían ambos, oxidante y reductor, las diversas valoraciones han resultado ser lentas y poco exactas, por lo que sólo se puede recomendar para determinaciones volumétricas de hierro(II) y Ce(IV) en medio clorhídrico o perclórico.

## CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

A través de todo el trabajo expuesto en la Memoria, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Forma precipitados con los cationes cuya acidez, dada por la razón carga/radio esté comprendida entre los valores 1,5 y 3,3. Constituyen una excepción los iones Zr(IV) y Th(IV), que se encuentran en solución al pH de trabajo como  $ZrO^{2+}$  y  $ThO^{2+}$ , con lo que su acidez queda disminuida y probablemente dentro de esos valores. Otra excepción la constituyen los iones Fe(II) y Pd(II), que tienden a formar un trisquelato y un bisquelato muy estables, solubles.
2. Todos los precipitados de iones divalentes, están formados por monoquelatos, como corresponde a la neutralización de cargas y, por la misma razón con los iones trivalentes la razón M/L es 2/3. Los tetra-valentes Zr(IV) y Th(IV) al existir en solución como  $ZrO^{2+}$  y  $ThO^{2+}$  forman también monoquelatos.
3. Todos los monoquelatos son blancos, excepto los de circonio y torio que son rosados, como les sucede a los de orden superior.



4. Se disuelven en exceso de reactivo los precipitados formados por los iones de transición y cinc y cadmio. La excepción la constituyen los iones de circonio, torio y lantánidos.
5. Las reacciones de precipitación son poco sensibles, en general, excepto las dadas por calcio y circonio bastante sensibles, pero que no pueden constituir reacciones de identificación.
6. Las reacciones de formación de complejos son bastante sensibles en general, pudiendo algunas de ellas constituir reacciones de identificación.
7. No es un buen reactivo enmascarante, excepto para las reacciones de hierro(II), cobre(I), paladio(II), níquel(II) y cobalto(II).
8. Se forman mono, bis o trisquelatos según la magnitud del radio iónico del catión. En la primera serie de transición se cumple que se forman monoquelatos cuando el radio iónico tiene un valor a 0,63 Å, bisquelatos cuando el valor del radio está comprendido entre 0,63 Å y 0,72 Å y trisquelatos cuando el radio iónico es superior a este último valor.

9. La secuencia catiónica para los iones divalentes de los metales de transición dada por la función  $\lg K = f(\text{núm. atómico})$ , obtenida es idéntica a la dada en la bibliografía (2) para la o-fenantroli-na.
10. Los espectros de absorción de todos los complejos muestran bandas de excitación dentro del ligando, por lo que estos complejos no son aptos para las determinaciones espectrofotométricas de los iones metálicos involucrados.
11. Los espectros de absorción de los iones Fe(II), Cu(I), Mo(V) y W(V), muestran bandas de tranferen-cia de carga, por lo que estos complejos pueden constituir métodos determinativos de esos iones por técnicas espectrofotométricas, aunque los dos últi-mos cationes muestran muy baja sensibilidad.
12. Las reacciones de formación de complejos, son muy sensibles desde el punto de vista espectrofotométri-co, obteniéndose, casi en todos los casos valores superiores a  $10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ , llegándose a al-canizar, en el complejo de paladio(II) absortividades molares de  $3,5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{l}$ .

13. La determinación de cobre(I) sólo viene afectada por las interferencias de hierro(II) y grandes cantidades de paladio(II).
14. Todas las constantes aparentes globales de disociación calculadas, guardan relación con las encontradas en la bibliografía para o-fenantrolina y batofenantrolina.
15. Como consecuencia de todo lo expuesto, se ha llegado a la conclusión que la BFDS puede constituir un buen reactivo cualitativo para hierro(II), cobre(I), paladio(II), cinc(II), cobalto(II), níquel(II) y plata(I) y cuantitativo para hierro(II) y cobre(I).
16. En volumetrías redox se puede utilizar el reactivo como indicador, para la determinación de hierro, en forma ferrosa, con ión cerio(IV), en medio clorhídrico, a pH 2, pudiendo alcanzarse concentraciones de hierro del orden de  $10^{-3}M$ .

## BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- (1) BLAIR, D. y DIEHL, H.; Talanta, 1961, 7, 163.
- (2) SCHILT, A.A.; Analytical Applications of 1, 10-phenantrolin and related compounds. International Series of Monographies in Analytical Chemistry, vol. 32. Pergamon Press, Oxford, 1969.
- (3) SCHILT, A.A. y SMITH, G.F.; J. Phys. Chem., 1956, 60, 1546.
- (4) TRINDER, P.; J. Chim. Pathology, 1956, 9, 170.
- (5) SMITH, G.F., McCURDY, W.H., Jr. y FIEHL, H.; Analyst, 1952, 77, 418.
- (6) TAYLOR, P.J., SCHILT, A.A.; Inorg. Chim. Acta, 1971, 5, 691.
- (7) PANTANI, F., CIANTELLI, G.; Ric. Sci., 1968, 38, 953.
- (8) PANTANI, F., CIANTELLI, G.; Ric. Sci., 1968, 38, 961.
- (9) BONDA, J.; Clin. Chim. Acta, 1968, 21, 159.
- (10) CHANDHRY, F.M., VALLACE, A.; Plant Soil, 1976, 45, 697.
- (11) CHANDHRY, F.M., VALLACE, A.; Commun. Soil. Sci. Plant. Anal., 1976, 7, 89.
- (12) WICKRAMASINGHE, ROHAN, H.; Clin. Biochem, 1974, 7, 88.
- (13) BARR, R., CRANE, F.L.; Biochem. Biophys. Res. Commun, 1974, 60, 748.

- (14) HARMON, H.J., CRANE, F.L.; Biochem. Biophys. Res. Commun., 1970, 59, 326.
- (15) HARMON, H.J., CRANE, F.L.; Biochim. Biophys. Acta, 1976, 440, 45.
- (16) CRANE, R.T., SUN, IRIS, L., CRANE, F.L.; J. Bacteriol., 1975, 122, 686.
- (17) RICH, PETER, R., MOORE, ANTHONY, L., BONNER, WALTER, D., Jr; Biochem. J., 1977, 162, 205.
- (18) BERNHARDT, FRITHJOF, H., NASTAINCZY, WOLFGANG, SEYDEWITZ, VERA.; Eur. J. Biochem, 1977, 72, 107.
- (19) YOE, J. y McDONALD, C.W.; Anal. Chim. Acta, 1964, 30, 40.
- (20) YOE, J. y JONES, A.L.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1944, 16, 111.
- (21) JOB, P.; Ann. Chim. (Paris), 1928, 9, 113.
- (22) VOSBURGH, W.C. y COOPER, C.R.; J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 437.
- (23) JAMES, W.L. y STONER, G.E.; J. Amer. Chem., 1963, 85, 1354.
- (24) BURRIEL, F., LUCENA, F. y ARRIBAS, S.; Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, Madrid, 1965, p. 188.
- (25) DRAGO, R.S.; J. Phys. Chem., 1958, 62, 353.
- (26) BURRIEL, F., LUCENA, F. y ARRIBAS, S.; Química Analítica Cualitativa, Paraninfo, Madrid, 1965, p. 292.

- (27) HEITNER, C. y SELBIN, J.; J. Inorg. Chem., 1969, 31, 3181.
- (28) SELBIN, J. y HOLMES, L.H.; J. Inorg. Chem., 1962, 24 1111.
- (29) HORNER, S.M., TYREE, S.Y. y VENEZKY, D.L.; Inorg. Chem., 1962, 1, 844.
- (30) PERRIN, D.D.; Organic Complexing Reagents, Interscience Publishers, Londres, 3<sup>a</sup> ed., 1972, p. 875.
- (31) GILL, N.S. y NYHOLM, R.S.; J. Chem. Soc., 1959, 3997.
- (32) NELSON, S.M. y SHEPHERD, T.M.; J. Chem. Soc., 1965, 3284.
- (33) COTTON, F.A. y WILKINSON, G.; Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers Co., Londres, 3<sup>a</sup> ed., 1972, p. 875.
- (34) COLBURN, C.B.; Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1966, p. 290.
- (35) CHARLOT, G.; Les Reactions Chimiques en Solution, Masson et Cie., Paris, 1969, p. 256.
- (36) LATIMER, W.M.; The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 2<sup>a</sup> ed., 1961, 1961, p. 250.
- (37) IUPAC CHEMICAL DATA SERIES - No. 17 - A critical Review of Equilibrium data for Proton. And Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridyl and Related Compounds, Pergamon Press, Oxford, 1978.

- (38) PERRIN, D.D.; Organic Complexing Reagents, John Wiley & Sons, New York, 1964, p. 16.
- (39) MESMER, C.F. y MESMER, R.E.; The Hydrolisis of cations, John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 152.
- (40) BURGER, K.; "Organic Reagents in Metal Analysis", vol. 54 de International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1978, p. 52.
- (41) BASOLO, F. y PEARSON, R.G.; "Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, p. 101.